Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Zeisel, S., Über das Colchicin. (II. Abhandlung.) 1

Brücke, E., Über das Verhalten des Congorothes gegen einige Säuren und Salze. 31

Goldschmiedt, G., Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins. 42

Leipen, R., Über einige Verbindungen der Äthylidenmilchsäure. . . 45

Latschenberger, J., Die Bildung des Gallenfarbstoffes aus dem Blutfarbstoff. (Mit 2 Tafeln.) 52

Puschl, C., Über das Verhalten der Gase zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen. 93

Weidel, H. und **Bamberger, M.,** Studien über Reactionen des Chinolins. (II. Abhandlung.) 99

Nencki, M. und **Sieber, N.,** Über das Hämatoporphyrin. (Mit 1 Tafel.) 115

Bandrowski, E. v., Über Derivate des Chinonimids 133

Weidel, H. und **Georgievics, G. v.,** Über die Entstehung einiger Phenylchinolin-Derivate 138

Benedikt, R. und **Ehrlich, E.,** Zur Kenntniss des Schellacks. (I. Mittheilung) 157

Vortmann, G., Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze 165

Hazura, K., Über trocknende Ölsäuren. (V. Abhandlung.) 180

— und **Grüssner, A.** Über trocknende Ölsäuren. (VI. Abhandlung.) 198

Krolikowski, S. und **Nencki, M.,** Über das Verhalten der *o*-Oxychinolincarbonsäure und deren Derivate im Organismus 208

Herzig, J. und **Zeisel, S.,** Neue Beobachtungen über Desmotropie bei Phenolen. (I. Mittheilung.) Bisecundäres Pentaäthylphloroglucin. 217

Smolka, A. und **Friedreich, A.,** Über eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate des Phenylbiguanids . . 227

Schneider, L., Eine neue Bestimmungsmethode des Mangans 242

Maly, R., Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mit Kaliumpermanganat. (II. Abhandlung.) 255

Morawski, Th. und **Gläser, M.,** Über die Einwirkung von Citraconsäure auf die Naphtylamine. (Mit 3 Holzschnitten.) 284

Lippmann, E. und **Fleissner, F.,** Über Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren. (Mit 1 Holzschnitt.) 296

Seite

Fürth, E., Über die Darstellung von Normalvalerian- und Dipropylessigsäure aus Malonsäureäthylester und die Löslichkeit einiger Salze derselben. (Mit 1 Tafel.) 308
Pomeranz, C., Über das Cubebin. (II. Abhandlung.) 323
Goldschmiedt, G., Untersuchungen über Papaverin. (VI. Abhandlung.) 327
— Untersuchungen über Papaverin. (VII. Abhandlung.) 349
Kunz, J., Bacteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten 361
Emich, F., Über die Amide der Kohlensäure im weitesten Sinne des Wortes (Mit einer Tabelle.) 378
Přibram, R., Über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers 395
Kutschig, C. v., Über ein Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff 406
Bandrowski, E. v., Über die Einwirkung von Anilin auf Chinonphenylimid und Diphenylparazophenylen. Synthese des Dianilidochinonanils und des Azophenins 414
Reinitzer, F., Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins 421
Schrötter, H., Über die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Zuckersäure 442
Pum, G., Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Säuren 446
Bauer, A. und **Hazura, K.,** Über trocknende Öle 459
Hazura, K., Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat 469
— und **Grüssner, A.,** Über trocknende Ölsäuren (VII. Abhandlung.) 475
Přibram, R., Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen 485
Lachowicz, B., Über die Piperidin-Farbstoffe 505
— und **Bandrowski, F.,** Über die Verbindung der organischen Basen mit den Salzen der schweren Metalle 510
Benedikt, R., Zur Kenntniss des Destillat-Stearins (Vorläufige Mittheilung.) 518
— und **Cantor, M.,** Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen 521
Ehrlich, E. und **Benedikt, R.,** Über die Oxydation des β-Naphtols zu *o*-Zimmtcarbonsäure 527
Lainer, A., Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analyse 533
Herzig, J., Studien über Quercetin und seine Derivate (III. Abhandlung.) 537
— Studien über Quercetin und seine Derivate (IV. Abhandlung.) . 548
Hönig, M. und **Jesser, L.,** Zur Kenntniss der Kohlenhydrate (III. Abhandlung.) 562

Seite

Benedikt, R. und **Ulzer, F.,** Zur Kenntniss des Schellacks (II. Mittheilung.) 579
Herzig, J., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromderivate des Benzols 586
Keppich, P., Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der normalen Capronsäure und Diaethylessigsäure (Mit 2 Tafeln.) 589
Rieger, J., Über das Glyoxalbutylin und das Glyoxalisobutylin . . . 603
Schramm, J., Über moleculare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids 613
Loebisch, W. F. und **Malfatti, H.,** Zur Kenntniss des Strychnins . . 626
Hoppe, E., Einwirkung von Ammoniak auf Methylaethylacroleïn . . 634
Ludwig, E., Einwirkung von schwefliger Säure auf Methylaethylacroleïn 658
Goldschmiedt, G., Zur Kenntniss des Isochinolins 675
Bandrowski, F. X., Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzil 685
Lachowicz, Br., Über die Zersetzung aminartiger Stickstoffverbindungen durch Amine 695
Smolka, A. und **Friedreich, A.,** Über eine neue Synthese und die wahrscheinliche Constitution des Ammelins $C_3H_5N_5O$ 701
Kachler, J. und **Spitzer, F. V.,** Über Oxycamphoronsäuren 708
Mauthner, J. und **Suida, W.,** Über Phenylglycin-ortho-carbonsäure, sowie über die Gewinnung von Glycocoll und seinen Derivaten 727
— — Über einige aromatische Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure 736
Stransky, A., Über die durch Kalilauge aus den Alkylhalogenadditionsproducten des Papaverins abscheidbaren Basen 751
Goldschmiedt, G., Untersuchungen über Papaverin (VIII. Abhandlung) Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narcotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin, von Dr. G. Goldschmiedt und stud. chem. O. Ostersetzer 762
— Untersuchungen über Papaverin (IX. Abhandlung) 778
Skraup, Zd. H., Zur Constitution der Chinaalkaloide. (I. Mittheilung.) (Mit 7 Textfiguren.) 783
Janovsky, J. V., Studie über Azotoluole. (Mit 4 Textfiguren.) . . . 828
Schramm, J., Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen 842
Seńkowski, M., Über einige Derivate der Metamethylphenylessigsäure. 854
Sèutter, E. v., Über das Additionsproduct von Papaverin und Orthonitrobenzylchlorid 857
Pomeranz, C., Notiz über das Methysticin 863
Johanny, G. und **Zeisel, S.,** Zur Kenntniss des Colchicins 865
Herzig, J. und **Zeisel, S.,** Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (II. Mittheilung.) 882

Seite

Haschek, A., Über Brechungsexponenten trüber Medien. Vorläufige Mittheilung 900

Exner, F. und **Tuma, J.,** Studien zur chemischen Theorie des galvanischen Elementes. (Mit 15 Textfiguren.) 903

Hazura, K. und **Grüssner, A.,** Zur Kenntniss des Olivenöls 944

— — Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat. 947

Grünwald, A., Spectralanalyse des Kadmiums 956

Seutter, E. v., Über das Additionsproduct von Papaverin mit Phenacylbromid 1035

Margulies, O., Über die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin 1045

Hayman, F. H., Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd 1055

Wroblewski, S. v., Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes. (Mit 4 Tafeln.) 1067

Ulzer, F., Über einige Derivate der Resorcindisulfosäure 1127

Fuchs, F., Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Basicität von Säuren. (Mit 1 Tafel.) 1132

— Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien 1143

Nencki, M., Leichte Darstellung der Leukobase des Malachitgrüns . 1148

Hönig, M., Über eine verbesserte Darstellungsweise des Terephtalaldehyds 1150

Bovet, V., Über die chemische Zusammensetzung der Bacillen des *Erythema nodosum* 1154

Über das Colchicin

von

Dr. S. Zeisel.

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. December 1887.)

II. Abhandlung.

Vor einiger Zeit war es mir möglich geworden, das Colchicin in reinem Zustande darzustellen, seine Zusammensetzung — $C_{22}H_{25}NO_6$ — zu ermitteln und festzustellen, dass es der Methyläther des Colchiceins sei.

In der vorliegenden Abhandlung berichte ich über seither ausgeführte Versuche, welche zum Theile die früher erlangten Ergebnisse bestätigen, zum Theile zur Erweiterung unserer Kenntniss der chemischen Constitution des Colchicins beitragen.

Es hat sich herausgestellt, dass im Colchicin vier, im Colchicein aber nur drei Methoxylgruppen enthalten sind.

Dies folgt nicht blos aus den von mir ausgeführten quantitativen Bestimmungen des Methoxylgehaltes des Colchicins und Colchiceins, sondern auch aus dem Studium der aus Letzterem durch weitergehende Einwirkung von Salzsäure gebildeten Producte.

Die Wirkung starker Chlorwasserstoffsäure auf Colchicin ist von zweierlei Art. Durch Abspaltung einer im Moleküle des Alkaloids präformirten Essigsäurerestes entsteht die Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$, welche wie das Colchicein noch drei Methoxyle enthält.

Gleichzeitig mit diesem Körper oder auch aus demselben entstehen die Körper $C_{18}H_{19}NO_5$ und $C_{16}H_{15}NO_5$.

Von dem Ersteren konnte ich nachweisen, dass er noch zwei, von dem Letzteren, dass er keine durch Jodwasserstoff abspaltbare Methylgruppen enthält. Damit stimmt ja auch ihre

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1886. 557.

um CH_2, beziehungsweise $(CH_2)_3$ von der Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ differirende Zusammensetzung überein.

Die vier Methoxyle des Colchicins sind nicht in derselben Weise gebunden. Denn durch Kochen mit selbst überschüssiger verdünnter Natronlauge gelingt es nur ein Methyl durch Natrium zu ersetzen. Es entsteht Colchiceinnatrium.

Es liegt nahe, dieses verhältnissmässig leicht abspaltbare Methoxyl als in einer methylirten Carboxylgruppe enthalten anzunehmen, während für die drei gegen Alkali beständigen kaum eine andere Function übrig bliebe, als eine solche, wie sie dem Methyl in einfachen und gemischten Methyläthern zukommt.

Eine willkommene Bestätigung erfährt diese Anschauung durch das Verhalten des Colchicins gegen Ammoniak.

Es wird von diesem sehr leicht in eine Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O_5$ umgewandelt, indem ein Methoxyl durch eine Amidgruppe ersetzt wird. Diese Verbindung verhält sich zum Colchicein wie ein Säureamid zur zugehörigen Säure. Denn beim Erhitzen mit Natronlauge wird sie in Ammoniak und Colchiceinnatrium umgewandelt.

Wenn, was nach dem Vorhergehenden kaum zu umgehen sein dürfte, im Colchicein eine Carboxylgruppe anzunehmen ist, dann sind auch die Verbindungen $C_{19}H_{21}NO_5$, $C_{18}H_{19}NO_5$ und $C_{16}H_{15}NO_5$ als einbasische Carbonsäuren anzusehen.

Basicitätsbestimmungen, welche an diesen Substanzen ausgeführt wurden, haben dies auch vollkommen bestätigt.

Über die Function, die dem Stickstoffatome im Colchicinmoleküle zukommt, habe ich bis jetzt kein endgiltiges Urtheil. Indess sind einige Thatsachen hervorgetreten, die in dieser Richtung verwerthbar sein dürften.

Es wurde bereits erwähnt, dass aus Colchicein durch Einwirkung starker Salzsäure neben der Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ Essigsäure gebildet wird. Ein quantitativer Versuch hat gezeigt, dass aus je einem Moleküle Colchicein ein Molekül Essigsäure entsteht.

Bedenkt man, dass von den sechs Sauerstoffatomen des Colchicins fünf an drei Methoxylreste und die methylirte Carboxylgruppe vertheilt sind, dann wird man nothwendigerweise zum Schlusse geführt, dass die nachgewiesene Acetylgruppe entweder

direct an ein Kohlenstoffatom des übrigen Atomcomplexes oder an den Stickstoff des Colchicins gebunden sein müsse.

Im ersteren Falle läge ein Keton vor, in letzterem eine im Ammoniakreste acetylirte Amido- oder Imidoverbindung.

Eine leicht vor sich gehende Abspaltung von Essigsäure aus einem Keton des Typus CH.CO.CX wäre nun allerdings nicht undenkbar. Ich erinnere nur an den Acetessigäther. Indess glaube ich wegen der bedeutsamen Veränderung, welche der Charakter des Colchiceins durch den Austausch des Acetyls gegen Wasserstoff erfährt, das Colchicin nicht in diese Körperclasse einreihen zu dürfen.

Die Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ besitzt nämlich, unbeschadet ihrer Säurenatur, ganz ausgesprochen die Eigenschaften einer Base, was beim Colchicin und Colchiccin nur in sehr geringem Masse der Fall ist.

Dies erinnert zu sehr an das Verhalten der Acetursäure und ähnlich constituirter Körper, als dass man nicht versucht sein sollte, im Colchicin eine acetylirte Amidgruppe $—NH.COCH_3$ anzunehmen.

Die Acetursäure $CH_3CO.NH.CH_2.COOH$ ist eine so schwache Base, dass ihr Hydrochlorid schon durch Wasser vollständig zerlegt wird,[1] während bekanntlich die Amidoessigsäure eine beständige Salzsäureverbindung liefert.

Ganz ähnlich das Colchicein einerseits, die Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$ anderseits.

Ebensowenig wie der Methyläther der Acetursäure nach Curtius fähig ist, sich mit Säuren zu stabilen Salzen zu vereinigen, sind einfache Säureverbindungen des Colchicins, des Methyläthers des Colchiceins, darstellbar.

Das Ammoniumsalz der Acetursäure wird bereits durch Kochen mit Wasser in die freie Säure und Ammoniak zerlegt Auch das Colchicein scheint sich mit Ammoniak zu verbinden wenigstens löst es sich in wässerigem Ammoniak mit derselben Leichtigkeit wie in Alkalilaugen und Carbonaten. Dunstet man aber diese ammoniakalische Lösung ab, so hinterbleibt reines Colchicein.

---

[1] Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17. Bd. 1663.

Diese Analogie erstreckt sich sogar noch auf einige andere allerdings minder wesentliche Vergleichspunkte.

Es könnte auffallend erscheinen, dass das Colchicin sich so ausserordentlich viel leichter in Wasser löst als das schwer lösliche Colchicein. Im Allgemeinen nimmt ja die Wasserlöslichkeit namentlich der stickstofffreien Säuren durch die Esterification ganz erheblich ab.

Nun finde ich aber für die freie Acetursäure und ihren Methyl- sowie auch Äthyl-Ester ganz analoge Löslichkeitsverhältnisse angegeben. Ebenso ist, um eine andere acidylirte Amidosäure zu nennen, der Hippursäuremethylester in Wasser fünfmal so leicht löslich als die freie Hippursäure.

Darauf, dass Colchicin und Acetursäuremethylester mit Eisenchlorid keine Farbenreaction geben, Colchicein und desacetylirtes Colchicein ($C_{19}H_{21}NO_5$) aber durch dieses Reagens intensiv geröthet werden, gerade so wie Acetursäure und Glycocoll, will ich kein besonderes Gewicht legen; aber es verdient doch bemerkt zu werden.[1]

Dass endlich, wie es den Anschein hat, und wie von Hübler[2] und Anderen schon früher behauptet worden ist, Jodmethyl auf Colchicin nicht einwirkt, widerspricht der Annahme einer acetylirten Amidgruppe in dem Alkaloid nicht. Denn, so viel ich weiss, sind bis jetzt weder Acetur- und Hippursäure noch Acetanilid und ähnliche Verbindungen durch directe Einwirkung von Jodmethyl zu methyliren gewesen.

Enthält Colchicin und Colchicein den Acetylamidrest, dann ist in der Verbindung $C_{19}H_{21}NO_5$, wie bereits oben angedeutet wurde, eine NH_2-Gruppe anzunehmen. Die Substanz muss eine amidirte Carbonsäure sein. Damit stimmt es ganz gut, dass sie fähig ist, wie dies von den meisten Amidocarbonsäuren bekannt ist, bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge Kupfer in Lösung zu erhalten.

---

[1] Dass alkoholische Colchiceinlösung auf Zusatz von Fe_2Cl_3 granatroth, auf weiteres Hinzufügen des Reagens oder von Salzsäure aber grün wird, ist erst kürzlich von mir beobachtet worden. Vorher war mir nur die Eisen-Grünfärbung des Colchiceins in wässerig-salzsaurer Lösung bekannt.

[2] Arch. f. Pharm. [2]. CXXI. 193.

Die in Vorhergehendem sehr wahrscheinlich gemachte Gegenwart einer mit Acetyl verbundenen Imidgruppe im Colchicein scheint zur Vorsicht zu mahnen bei der Deutung des sauren Charakters dieser Verbindung.

Könnte nicht bei der Umwandlung derselben in ihre Metallverbindungen das an den Stickstoff des Imids gebundene Wasserstoffatom durch Metall ersetzt worden sein? Wir sehen ja an der Harnsäure wie unter Umständen ein oder mehrere Imidgruppen einer bestimmt carboxylfreien Verbindung ganz ausgesprochenen Säuretypus aufprägen können. Ja selbst das Acetanilid, in welchem keine solche Häufung von Carbonylgruppen statt hat wie in der Harnsäure, ist fähig, seinen Imidwasserstoff gegen Natrium umzutauschen.

Eine solche Möglichkeit ist, glaube ich, vollständig von der Hand zu weisen.

Denn meine Behauptung, das Colchicein und seine hier beschriebenen Abkömmlinge seien einbasische Carbonsäuren, ruht nicht allein auf der Fähigkeit derselben, Basen und Carbonate zu neutralisiren, sie wird auch dadurch gestützt, dass der eine das Colchicin vom Colchicein unterscheidende Methylrest durch die Einwirkung von Alkalien leicht eliminirt wird, dass es nicht minder leicht gelingt Colchicin in eine Verbindung vom Charakter eines Säureamids überzuführen, dass endlich die Säure-Eigenschaften des Colchiceins durch Abspaltung des Acetyl oder was hier dasselbe ist, durch Umwandlung der Imid- in eine Amidgruppe durchaus nicht verloren gehen. Desacetylirtes Colchicein $C_{19}H_{21}NO_5$ ist gerade so wie das Colchicein eine einbasische Säure. Alles dies ist mit der Annahme des blos durch Imidwasserstoff bedingten sauren Charakters des Colchiceins vollkommen unvereinbar.

Einige von den zuletzt angeführten Thatsachen schliessen auch die andere in meiner ersten Abhandlung über das Colchicin offen gelassene Möglichkeit aus, als könnte das Colchicein ein einatomiges Phenol sein.

Alles dies vorausgeschickt, werden die nachfolgenden aufgelösten Formeln und die vorgeschlagenen Namen der von mir dargestellten Abkömmlinge des Colchicins ohne weiteres verständlich erscheinen.

$C_{16}H_{15}NO_5 = C_{15}H_9 \begin{cases} (OH)_3 \\ NH_2 \\ COOH \end{cases}$ Colchicinsäure,

$C_{18}H_{19}NO_5 = C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_2 \\ OH \\ NH_2 \\ COOH \end{cases}$ Dimethylcolchicinsäure,

$C_{19}H_{21}NO_5 = C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ NH_2 \\ COOH \end{cases}$ Trimethylcolchicinsäure,

$C_{21}H_{23}NO_6 = C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ NH.COCH_3 \\ COOH \end{cases}$ Colchicein oder Acetotrimethylcolchicinsäure,

$C_{21}H_{24}N_2O_5 = C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ NH.COCH_3 \\ CO.NH_2 \end{cases}$ Acetotrimethylcolchicinsäureamid oder Colchicamid,

$C_{22}H_{25}NO_6 = C_{15}H_9 \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ NH.COCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ Colchicin.

Bestimmung des Methoxylgehaltes[1] des Colchicins.

I. 0·2388 Grm. reinen bei 100° C. getrockneten Colchicins lieferten 0·555 Grm. Ag J, entsprechend 30·70% OCH_3.

II. 0·2096 Grm. derselben Substanz lieferten 0·4882 Grm. Ag J, entsprechend 30·76% OCH_3.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2N(OCH_3)_4$	Gefunden im Mittel
OCH_3	31·08%	30·73

Zur Controle wurde der Methoxylgehalt des Colchicingoldchlorids[2] bestimmt. 0·1892 Grm. in Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2359 Crm. Ag J entsprechend 16·47% OCH_3.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2N(OCH_3)_4HClAuCl_3$: 16·79% OCH_3.

---

[1] Zeisel, Über eine Methode zum quantitativen Nachweise von Methoxyl. Monatsh. f. Chemie 1885. 989.

[2] Zeisel, Über das Colchicin. Monatsh. f. Chemie 1886. 989.

Methoxylgehalt des Colchiceins.

I. 0·2631 Grm. in Exsiccator getrockneter Substanz lieferten 0·4706 Grm. Ag J, entsprechend 23·55% OCH_3.

II. 0·1625 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz lieferten 0·2909 Grm. Ag J, entsprechend 23·65% OCH_3.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2(OH)N(OCH_3)_3 . {}^1/_2H_2O$	Gefunden im Mittel
OCH_3	23.60%	23.60%.

Verhalten des Colchicins gegen Natronlauge.

Schon Hübler[1] hat die Umwandlung des Colchicins in Colchicein durch Alkalien und durch Bariumhydroxyd beobachtet, dieselbe jedoch nicht weiter verfolgt. Seine Angaben lauten nicht gerade sehr bestimmt.

Bei der Wichtigkeit, welche die theilweise Verseifbarkeit des Colchicins durch starke Basen für die Bestimmung der Function der Methoxylgruppen besitzt, hielt ich es für geboten, diesen Versuch zu wiederholen. Vorerst überzeugte ich mich, dass dem Colchicin nicht die Fähigkeit zukommt, Natronlauge in der Kälte zu neutralisiren.

0·3 Grm. Colchicin, in Wasser gelöst und mit Phenolphtalëin versetzt, wurden bereits durch 0·1 CC. drittelnormaler Natronlauge intensiv roth gefärbt.

Das Colchicein hingegen verhält sich gegen Natronlauge wie eine einbasische Säure.

Die vollendete Neutralisation ist vermittest Phenolphtalëin deutlich erkennbar.

1·296 Grm. lufttrockenen Colchiceins wurden mit Wasser übergossen, $^1/_3$-normale Natronlauge bis zur vollkommenen Lösung zugefügt, mit Phenolphtalëin gefärbt, $^1/_3$-normale Salzsäure bis zum Verschwinden der Färbung zufliessen gelassen und mit Lauge bis zur beginnenden Röthung zurücktitrirt. Zur eigentlichen Neutralisation waren 9·8 CC. Natronlauge verbraucht worden, welche 0·1303 Grm. NaOH enthielten, während das Verhältniss $C_{21}H_{23}NO_6 . {}^1/_2H_2O$: NaOH 0·1319 Grm. NaOH verlangt.

[1] Arch. f. Pharmacie [2]. CXXI. 193.

Als jedoch 0·401 Grm. bei 100° C. getrockneten reinen Colchicins mit überschüssiger $^1/_3$-normaler Natronlauge zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht worden waren, konnte durch Zurücktitriren mit Salzsäure nachgewiesen werden, dass 3·2 CC. Lauge neutralisirt worden waren, entsprechend 0·0402 Grm. NaOH. Für die Neutralisation einer aus dem Colchicin in äquimolekularer Menge entstandenen einbasischer Säure würden sich 0·0408 Grm. NaOH berechnen.

Das aber wirklich Colchicein entstanden war, bewies der weitere Verlauf des Versuches. Die nach dem Titriren verbliebene rothe Flüssigkeit, schied nach dem Übersättigen mit Salzsäure im Verlaufe eines Tages kleine schwachgelb gefärbte Nädelchen einer schwerlöslichen Substanz aus, welche in die für Colchicein charakteristische Kupferverbindung übergeführt werden konnte. Das Aussehen und der Kupfergehalt dieses Salzes liess keinen Zweifel übrig, dass hier Colchiceinkupfer vorlag.

0·3078 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten nach dem Glühen 0·029 Grm. CuO, entsprechend 7·51% Cu. Wasserfreies Colchiceinkupfer verlangt 7·62% Cu.

Verhalten des Colchiceins gegen Chlorwasserstoffsäure.

Der Verlauf der Einwirkung der Salzäure auf Colchicein hat nicht blos das Ergebniss der Methoxylbestimmung bestätigt, sondern auch die Gegenwart einer Acetylgruppe in dieser Substanz und somit auch im Colchicin selbst erkennen lassen.

Schon als ich Colchicein mit dem dreifachen Gewichte Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt hatte, konnte ich nach dem Verdünnen und Destilliren aus dem Destillate vermittelst Silberoxyd ein Silbersalz vom Aussehen und der Zusammensetzung des essigsauren Silbers gewinnen.

Für die quantitative Bestimmung der Essigsäure wurden 1·1876 Grm. lufttrockenen Colchiceins mit 10 CC. wässeriger Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1·15 sechs Stunden auf 150° C. erhitzt. Der vor dem Erhitzen schön goldgelbe Röhreninhalt hatte sich nun braun gefärbt. Beim Öffnen der Röhre war, offenbar in Folge der Bildung von Chlormethyl, Druck zu bemerken. Die Flüssigkeit wurde in eine Retorte gebracht und

nach der Vorschrift von Fresenius[1] unter Zusatz von Phosphorsäure[2] die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben.

Nachdem $^3/_4$ Liter überdestillirt waren, durfte angenommen werden, dass sich die ganze Menge der gebildeten Essigsäure im Destillate befinde.

Zwar ging auch hernach noch saure Flüssigkeit über. Sie enthielt aber nur mehr Chlorwasserstoffsäure, da sie mit Silberoxyd gekocht und eingedampft ein fast silberfreies Filtrat lieferte.

Das die zuerst übergegangene Essig- und Chlorwasserstoffsäure enthaltende Destillat wurde eine Stunde lang mit Silberoxyd am Rückflusskühler gekocht, sodann kochend bis auf circa 300 CC. eingedampft, heiss filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach dem Erkalten auf 500 CC. gebracht.

300 CC. dieser Flüssigkeit lieferten genügend weit eingedampft ein Salz vom Aussehen des essigsauren Silbers.

0·2449 Grm. dieser vacuumtrockenen Silberverbindung lieferten nach dem Glühen 0·1576 Grm. Ag oder 64·48% Silber-

Silberacetat enthält 64·55% Ag.

In den restlichen 200 CC. wurde das gelöste Silber nach Volhard titrirt.

Es wurden 13·1 CC. Rhodankaliumlösung verbraucht, von welcher 1 CC. im Stande war 0·0098 Grm. Ag zu fällen.

Dies entspricht 0·17885 Grm. Essigsäure, welche in den obigen 500 CC. enthalten waren.

Das Colchicein hatte somit 15·06% Essigsäure geliefert, während das Verhältniss $C_{21}H_{23}NO_6 \cdot {}^1/_2H_2O : C_2H_4O_2$ 15·26% Essigsäure verlangt.

Bei dieser Gelegenheit habe ich mich überzeugt, dass der Stickstoff des Colchiceins durch die Chlorwasserstoffsäure relativ leicht in Ammoniak übergeführt wird.

Der nach dem Abtreiben der Essigsäure verbliebene Destillationsrückstand, welcher neben harzig ausgeschiedener brauner Substanz überschüssige Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure enthielt, wurde mit Kalilauge übersättigt und weiter destillirt.

---

[1] Zeitschr. f. anal. Chemie 14. 172.

[2] Ich hielt den Zusatz von Phosphorsäure für zweckmässig, weil sie durch Erhöhung der Siedetemperatur das Übertreiben der Essigsäure erleichtert.

Die mit dem Wasser übergegangene alkalisch reagirende Substanz verbrauchte zur Neutralisation 9·3 CC. Salzsäure, von welcher 1 CC. 0·01219 Grm. HCl. enthielt.

Dies würde 0·0527 Grm. Ammoniak entsprechen, während aus den angewandten 1·1876 Grm. Colchicein, dem Verhältnisse $C_{21}H_{23}NO_6 . {}^1/_2H_2O : NH_3$ entsprechend 0·0507 Grm. NH_3 hätten entstehen sollen.

Die titrirte Flüssigkeit — zum Zurücktitriren war Natronlauge verwendet worden — wurde nochmals mit Ätzkali destillirt und lieferte ein Destillat, aus welchem Platinsalmiak mit seiner charakteristischer Krystallform und dem Platingehalte von 44.02% dargestellt werden konnte.

Salzsäureverbindung der Trimethylcolchicinsäure. Colchicein wurde mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Salzsäure vom spec. Gewichte 1·15 so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr von ausgeschiedenem Colchicein trübte.

Die intensiv gelbe Flüssigkeit wurde, nur wenig mit Wasser verdünnt, dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses nahm eigenthümlicherweise das Chlorhydrat der Trimethylcolchicinsäure und unangegriffenes Colchicein auf, während die gleichzeitig gebildeten Salzsäureverbindungen der Dimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure in der sauren wässerigen Lösung verblieben.

Nachdem die von der wässerigen Schichte getrennte Chloroformlösung mit Wasserdampf bis zur vollständigen Entfernung des Chloroforms destillirt worden war, wurde der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt und durch Hineinwerfen einiger Colchiceinkrystalle bewirkt, dass das noch unveränderte Colchicein sich in krystallinischer Form zum allergrössten Theile ausschied.

Diese Ausscheidung wurde so oft, als es ihre Menge noch lohnend erscheinen liess, immer wieder auf Trimethylcolchicinsäure verarbeitet.

Die von ihr abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit wurde abermals wiederholt mit kleinen Mengen Chloroform geschüttelt, welches nun fast nur in Lösung gebliebenes Colchicein aufnahm.

Denn, während die Salzsäureverbindung der Trimethylcolchicinsäure bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure aus

Wasser leicht ins Chloroform übergeht, wird sie ihrer blos wässerigen, keine freie Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Lösung durch dieses Lösungsmittel nur in minimaler Menge entzogen.

Die nun colchiceinfreie Flüssigkeit erstarrte nach genügendem Einengen auf dem Wasserbade beim Erkalten zu einer Masse glänzender Krystallblättchen des Trimethylcolchicinsäurechlorhydrates.

Ich erhielt von dieser Verbindung 50% vom Gewichte des angewandten Colchiceins.

Die Substanz wurde vor der Analyse noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Die Mutterlaugen lieferten nach dem Eindampfen immer wieder Krystalle derselben Art. Nur die allerletzte, stark braun gefärbte, deren Menge nicht gross war, konnte nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden.

Die Analyse ergab für die bei 109° getrocknete Substanz die Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_5 . HCl$.

0·3008 Grm. bei 109° C. getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd[1] verbrannt 0·6559 Grm. CO_2 und 0·1534 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5 . HCl$
C....	59·47	60·10
H....	5.67	5·80

Im lufttrockenem Zustande enthält das Salz $1^3/_4$ Moleküle Krystallwasser.

I. 0·2666 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·1426 Grm. H_2O und 0·539 Grm. CO_2.

II. 0·337 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·6824 Grm. CO_2 und 0·1856 Grm. H_2O.

---

[1] Kopfer, Zeitschr. f. anal. Chemie 17. 28.

III. Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden zur Neutralisation des von 1·147 Grm. lufttrockener Substanz gelieferten Ammoniaks 7·75 CC. Salzsäurelösung verbraucht, welche pro Cubikcentimeter 0·01236 Grm. HCl enthielt.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl+1^3/_4H_2O$
	I	II	III	
C...	55·14	55·23	—	55·47
H...	5·94	6·12	—	6·22
N...	—	—	3·23	3·42

Bei 109° C. verlor die Verbindung ihr Krystallwasser vollständig, bei 90° C. (im Wasserbadtrockenschranke) ebenso im Vacuum über Schwefelsäure blos 1 Molekül H_2O, wie aus den nachfolgenden Krystallwasserbestimmungen und Elementaranalysen erhellt.

I. 0·7952 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 109° C. 0·0593 Grm.

II. 0·7544 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 109° C. 0·0565 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl.1^3/_4H_2O—1^3/_4H_2O$
	I	II	
Gewichtsverlust..	7·46	7·49	7·66

III. 0·1707 Grm. lufttrockener Substanz verloren im Vacuum 0·008 Grm.

IV. 0·9163 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 90° C. 0·042 Grm.

V. 0·7860 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 90° C. 0·0364 Grm.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl.1^3/_4H_2O—H_2O$
	III	IV	V	
Gewichtsverlust.	4·68	4·58	4·63	4·38

I. 0·1627 Grm. vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·3452 Grm. CO_2 und 0·0861 Grm. H_2O.

II. Das von 0·9182 Grm. bei 90° C. getrockneter Substanz bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gelieferte Ammoniak neutralisirte 6.5 CC. Salzsäurelösung vom Titre 0·01236 Grm. HCl.

III. 0·2361 Grm. bei 90° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Chlorbestimmung nach Carius 0·085 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.HCl.{}^3/_4H_2O$
	I	II	III	
C	57·84	—	—	58·01
H	5·88	—	—	5.94
N	—	3·37	—	3·57
Cl	—	—	8·81	9·02

Die Verbindung enthält noch, wie die Methoxylbestimmung zeigte, die drei Methoxylgruppen, die im Colchicein vorhanden sind.

I. 0·3609 Grm. lufttrockener Substanz lieferten 0·6107 Grm. AgJ.

II. 0·3148 Grm. der lufttrockenen Substanz lieferten 0·5353 Grm AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{12}(OCH_3)_3NO_2.HCl+1{}^3/_4H_2O$
	I	II	
OCH_3	22·35	22·46	22·63

Das Chlorhydrat der Trimethylcolchicinsäure bildet glänzende gelblichweisse Krystallblättchen, bei langsamer Ausscheidung compactere mässig harte Krusten. Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser mässig leicht mit hellgelber Farbe, welche durch Salzsäurezusatz auffallend lebhafter wird.

Die wässerige Lösung röthet blaues Lakmuspapier. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich die freie Trimethylcolchicin-

säure in der Kälte als hellgelbe Gallerte, in der Hitze in Form gelber mikroskopischer Prismen aus. Bei weiterem Zusatze der Lauge löst sich die ausgeschiedene Substanz wieder mit lichtgelber Farbe auf.

Erst nach Verbrauch von annähernd zwei Molekülen Alkali für je ein Molekül des Chlorhydrats wird alkalische Reaction gegen Phenolphtalein bemerkbar.

0·8642 Grm. lufttrockener Substanz verbrauchten bis zur deutlichen Röthung von Phenolphtaleinpapier 11·6 CC. einer drittelnormalen Natronlauge, entsprechend 0·15463 Grm. NaOH. Das Ende der Reaction war nicht eben deutlich wahrzunehmen. Dies dürfte auch der Grund sein, dass die verbrauchte Menge Ätznatron mit der durch die Theorie geforderten nicht scharf übereinstimmt. Das Verhältniss $C_{19}H_{21}NO_5 . HCl + 1^3/_4 H_2O$ 2NaOH verlangt 0·1682 Grm. NaOH.

Das Verhalten der Salzsäureverbindung der Trimethylcolchicinsäure gegen die üblichen Alkaloidreagentien ist dem des Colchiceins sehr ähnlich.

Chlorwasser erzeugt eine fast weisse, Bromwasser eine gelbliche, Jodlösung eine braune Fällung. Keiner dieser Niederschläge ist krystallinisch, alle in Kalilauge löslich.

Die Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid und Jodquecksilberjodkalium gleichen den entsprechenden des Colchiceins.

Cadmiumjodid liefert eine gelblichweisse amorphe Ausscheidung, die sich beim Erwärmen leicht löst und sich beim Erkalten wieder harzig abscheidet.

Durch Gerbsäure wird die blos wässerige Lösung nicht, die stark salzsaure gelb und harzig gefällt.[1]

Phenolwasser lässt die Lösung vollkommen klar, gleichgiltig ob überschüssige Salzsäure zugegen ist oder nicht.

Pikrinsäure bewirkt auch in grosser Verdünnung eine lebhaft citronengelbe Ausscheidung, anfangs harzige Tröpfchen bildend, nach kurzer Zeit aber flockig und krystallinisch.

---

[1] Während eine kalte wässerige Colchiceinlösung von Gerbsäure nicht verändert wird, wird eine concentrirtere wässerig alkoholische dadurch gefällt, wie ich erst kürzlich zu beobachten Gelegenheit hatte.

Platinchlorid scheidet eine in Nädelchen krystallisirende gelbe Doppelverbindung aus.

Auf Zusatz von Goldchlorid entsteht anfangs ein hellrehbrauner flockiger Niederschlag, der bei weiterem Zusatze des Reagens dichter und dunkler grünbraun wird. (Das Goldchlorid war vollkommen eisenfrei.)

Durch wenig Eisenchlorid wird die rein wässerige Lösung der Trimethylcolchicinsäure sowohl, wie die ihres Chlorhydrates granatroth gefärbt, ohne dass sich ein Niederschlag ausscheidet. Die rothe Flüssigkeit erscheint in dünner Schicht und an den Rändern grünlich, ebenso bei starker Verdünnung. Sie zeigt in verdünntem Zustande im Spectroskope zwei nicht scharf begrenzte und nicht sehr dunkle Absorptionsstreifen in Orange und Gelbgrün, in concentrirter lässt sie nur ein schmales Band in Roth durch. Dieses Absorptionsspectrum unterscheidet sich anscheinend in Nichts von dem der rothen, beziehungsweise grünbraunen Chloroformlösung, die man bei der von mir in der ersten Abhandlung beschriebenen Chloroform-Eisenreaction erhält. Die durch Eisenchlorid geröthete Trimethylcolchicinsäurelösung wird auf weiteren Zusatz des Reagens wie auch durch überschüssige Salzsäure grün. Die grüne Lösung zeigt kein auffallendes Absorptionsspectrum. Gegen Chloroform verhält sie sich wie eine durch Eisenchlorid und Salzsäure grüngefärbte Colchiceinlösung.

Das Platindoppelsalz des Trimethylcolchicinsäurechlorhydrats wurde durch Fällung einer verdünnten wässerigen Lösung der Salzsäureverbindung mit Platinchlorid in Form büschelig vereinigter gelber Nädelchen erhalten. Es krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator abgegeben werden.

0·2130 Grm. auf der Thonplatte an der Luft getrockneter Substanz verloren im Exsiccator 0·0064 Grm., worauf sich das Gewicht weder im Vacuum noch bei 109° C. weiter veränderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O	3·00	3·29

0·2066 Grm. exsiccator-trockener Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0366 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2PtCl_4$
Pt	17·71	17·70

Die freie Trimethylcolchicinsäure wurde in Form eines aus mikroskopischen Prismen bestehenden Niederschlages durch Fällen der heissen wässerigen Lösung ihres Chlorhydrates vermittels der genau zureichenden Menge Kalilauge erhalten.

Die Verbindung ist im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_{19}H_{21}NO_5 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

0·2344 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5151 Grm. CO_2 und 0·1328 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.2H_2O$
C	59·94	60·14
H	6·30	6·61

0·691 Grm. lufttrockener Substanz verloren, bis zur Gewichtsconstanz auf 135° erhitzt, ohne dass äussere Anzeichen irgend einer Zersetzung zu bemerken waren, 0·0624 Grm. im Gewichte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_5.2H_2O$
H_2O	9·03	9·50

Die Verbindung scheint an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers langsam zu verlieren. Denn eine durch längere Zeit an der Luft gelegene Probe verlor beim Erhitzen auf 135° bloss 8·26% an Gewicht, was $1^3/_4$ Molekül H_2O (8·36%) entsprechen würde.

Bei längerem Erhitzen auf 150° nimmt die bei 135° gewichtsconstant gewordene Substanz wieder an Gewicht ab,

indem sie sich langsam zersetzt. Im Verlaufe mehrerer Stunden war sie gesintert, endlich ganz geschmolzen, anfangs braungelb, in geschmolzenem Zustande fast undurchsichtig braunroth. Sie war nun in Salzsäure nicht mehr vollständig löslich, während die bloss auf 135° erhitzt gewesene, von Chlorwasserstoffsäure klar gelöst wurde.

Auch dass sie bei längerem Erhitzen schon bei 150° schmilzt, darf als Anzeichen der Zersetzung betrachtet werden.

In der üblichen Weise bestimmt, lag der Schmelzpunkt bei 159°. Eben sichtbares Erweichen bei 156°.

Die Trimethylcolchicinsäure vermag bei Gegenwart eines grossen Überschusses von freiem Alkali Kupfer in Lösung zu erhalten.

Als Trimethylcolchicinsäure in concentrirter Natronlauge gelöst und Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte zugetropft wurde, entstand eine klare blaugrüne Lösung, welche sich erst dann von ausgeschiedenem Kupferhydroxyd trübte, als für zwei Moleküle der Säure ungefähr ein Molekül Kupfersalz verbraucht war.

Bei theilweiser Neutralisation des grossen Alkaliüberschusses mit verdünnter Schwefelsäure schied sich, während die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirte, ein flockiger Niederschlag von der Farbe etwa des Nickelhydroxyds aus, der sich bei weiterem Zusatze von Säure bis zur sauren Reaction wieder löste.

Die Salzsäureverbindung der Dimethylcolchicinsäure entsteht neben dem Chlorhydrate der dreifach methylirten Colchicinsäure, der Colchicinsäure und vielleicht der dazwischen liegenden Methylcolchicinsäure, die indess nie isolirt werden konnte, schon bei zweistündigem Erhitzen von Colchicin mit der dreifachen Menge 30procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade.

Die durch Schütteln mit Chloroform von unverändertem Colchicin und Trimethylcolchicinchlorhydrat befreite Flüssigkeit, wird mehrmals abwechselnd zur Trockene abgedampft und wieder in Wasser aufgenommen, um die freie Salzsäure vollständig zu entfernen. Man erhält so als letzten Abdampfrückstand eine leicht zerreibliche amorphe braungelbe Masse, die sich leicht und vollkommen in Wasser löst. Diese Lösung

scheidet im Verlaufe mehrerer Tage matte, fast weisse mikroskopische Nädelchen der salzsauren Dimethylcolchicinsäure aus. Rascher erfolgt die Ausscheidung, wenn man eine Spur von Krystallen derselben Verbindung von einer früheren Darstellung einwirft.

Ich erhielt nach dem beschriebenen Verfahren von dieser Substanz 15 Procent des Gewichtes des angewandten Colchiceins. Eine weitaus grössere — bis circa 60procentige — Ausbeute wurde erzielt, wenn das Colchicëin mit der dreifachen Menge 30procentiger Chlorwasserstoffsäure drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 110° C. erhitzt wurde. In diesem Falle war die Menge der gebildeten Trimethylcolchicinsäure sehr gering.

Die rohe Salzsäureverbindung der Dimethylcolchiceinsäure war nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Dabei musste die Neigung der Verbindung, übersättigte Lösungen zu bilden, in entsprechender Weise berücksichtigt werden.

Die zu den nachfolgenden mit I, III, V einerseits, II, IV, VI anderseits bezeichneten Analysen verwendete Substanz entstammte verschiedenen Darstellungen.

I. 0·2677 Grm. lufttrockener Substanz lieferte mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5518 Grm. CO_2 und 0·1406 Grm. H_2O.

II. 0·2608 Grm. bei 100° getrockneter Substanz, die gegen den lufttrockenen Zustand keinen Gewichtsverlust erlitten hatte, lieferte mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5378 Grm. CO_2 und 0·1382 Grm. H_2O.

III. Das von 1·2035 Grm. bei 90° getrockneter Substanz bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gelieferte Ammoniak neutralisirte 8·85 Grm. Salzsäurelösung vom Titre 0·01219 Grm. HCl.

IV. 0·1337 Grm. lufttrockener Substanz lieferten in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt 0·0508 Grm. AgCl.

V. 0·2774 Grm. luftrockener Substanz lieferten mit $AgNO_3$ gefällt 0·1024 Grm. AgCl.

VI. 0·2045 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit chlorfreiem Kalk geglüht 0·079 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5.HCl+H_2O$
	I	II	III	IV	V	VI	
C	56·22	56·24	—	—	—	—	56·31
H	5·84	5·89	—	—	—	—	5·78
N	—	—	3·45	—	—	—	3·66
Cl	—	—	—	9·23	9·13	9·53	9·24

Die Salzsäureverbindung der Dimethylcolchicinsäure enthält demnach ein Molekül Krystallwasser, das sie, wie ein specieller Versuch zeigte, selbst bei 150° nicht verliert.

Bei höherer Temperatur konnte sie nicht mehr getrocknet werden, da sie schon bei 150° Anzeichen von Zersetzung zeigte.

Der Methoxylgehalt der Verbindung ergibt sich aus den nachfolgenden zwei Bestimmungen.

I. 0·1699 Grm. vacuumtrockener Substanz lieferte 0·2006 Grm, AgJ.

II. 0·1858 Grm. vacuumtrockener Substanz lieferten 0·2200 Grm. AgJ.

Dies entspricht an Methoxyl in 100 Theilen der Substanz:

Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{13}(OCH_3)_2O_3N\cdot HCl+H_2O$
I	II	
15·57	15·61	16·17

Ein Molekül der Salzsäureverbindung vermag 2 Moleküle Ätznatron zu sättigen. Die freie Dimethylcholchicinsäure verhält sich demnach wie eine einbasische Säure, wie aus folgendem Neutralisationsversuch erhellt.

0·5394 Grm. vacuumtrockener Substanz verbrauchten bis zur deutlichen Röthung von Phenolphtaleinpapier 9 CC. drittelnormaler Natronlauge oder 0·1200 Grm. NaOH, während das Verhältniss $(C_{18}H_{19}NO_5.HCl+H_2O):2NaOH$ 0·12324 Grm. NaOH erfordert.

Die Verbindung ist in Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich. Nach einer bloss approximativen Bestimmung lösen 100 Theile Wasser 2 Theile derselben auf.

Das Verhalten der Dimethylcholchicinsäure weicht in einigen Punkten von dem der früher beschriebenen Colchicinabkömmlinge ab.

Zu den nachfolgend aufgezählten Reactionen wurde eine wässerige Lösung des Salzes, die wegen der Schwerlöslichkeit desselben ziemlich verdünnt sein musste, verwendet.

Chlorwasser erzeugte eine weisslichgelbe, Bromwasser eine gelbe Trübung, Jodjodkalium einen starken rothbraunen Niederschlag. Diese Ausscheidungen wurden durch weiteren Salzsäurezusatz nicht verändert.

Quecksilberchlorid bewirkte eine geringe weissliche Ausscheidung, die sich auf Zusatz eines Tropfens starker Salzsäure vollkommen löste.

Auf Zusatz von Jodquecksilberjodkalium entstand eine starke weissgelbe Fällung, die durch Salzsäure verringert und dunkler gelb gefärbt wurde.

Cadmiumjodid schied einen weissgelben, in HCl löslichen Niederschlag aus.

Platinchlorid bewirkte keinerlei Veränderung. Ein Tropfen der mit diesem Reagens versetzten Flüssigkeit trocknet im Exsiccator zu einem gelben, an der Luft zerfliessenden Gummi ein.

Goldchlorid bewirkte einen amorphen braunen Niederschlag, der auf weiteren Zusatz des Reagens dunkler und dichter wurde. Bei längerem Stehen in der Kälte schied sich Gold aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst die feste Verbindung mit orangegelber Farbe. Beim Einstreuen einer Spur eines festen Nitrates trat die schon beim Colchicein erwähnte Farbenreaction, welche auch die Trimethylcolchicinsäure zeigt, besonders schön auf, ebenso die Rothfärbung bei darauffolgendem Zusatze von Wasser und überschüssigem Ammoniak.

Phenolwasser veranlasste keinerlei Ausscheidung.

Pikrinsäure bewirkte einen starken gelben Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure nicht veränderte. Anfangs amorph war er im Verlaufe mehrerer Stunden krystallinisch geworden.

Gerbsäure lieferte keine Fällung. Erst auf Zusatz von Salzsäure wurde die Flüssigkeit trüb, vielleicht bloss von ausgeschiedener Gerbsäure, welche ja in Salzsäure weniger löslich ist als in Wasser.

Ein geringer Zusatz von Kalilauge bewirkte in der kalten Lösung die Ausscheidung der freien Dimethylcolchicinsäure in

Form mikroskopischer, hellgelber Prismen. In der Hitze entstand durch Lauge keine Fällung, wohl aber erstarrte die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer gelben Gallerte, falls nicht zu viel vom Reagens zugefügt worden war.

In einem Überschusse von Kalilauge waren sowohl der krystallinische Niederschlag wie die Gallerte mit hellgelber Farbe löslich.

Mit Eisenchlorid zeigt sowohl die rein wässerige wie die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung dieselben Farbenveränderungen wie die salzsaure Trimethylcolchicinsäure und das Colchicein. Das dort von der Wirkung geringen und starken Eisenchloridzusatzes Gesagte gilt auch hier. Schüttelt man jedoch die durch Eisenchlorid und Salzsäure grün gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform, so nimmt diess keinerlei Färbung an.

Die freie Dimethylcolchicinsäure wurde in krystallisirtem Zustande durch Fällung einer kalten, circa zweiprocentigen Lösung des Chlorhydrates durch soviel titrirte Natronlauge erhalten, als zur Neutralisation der in der Verbindung enthaltenen Salzsäure hinreichte.

Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene und auf einer Thonplatte an der Luft getrocknete Substanz erwies sich als nach der Formel $C_{18}H_{19}NO_5 + 4^1/_2H_2O$ zusammengesetzt.

0·2986 Grm. lufttrockener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5777 Grm. CO_2 und 0·1783 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5 + 4^1/_2H_2O$
C	52·73	52·68
H	6·63	6·83

Die Dimethylcolchicinsäure verliert bei 119° C. ihr Krystallwasser nicht vollständig. Bei etwas höherer Temperatur scheint sie sich bereits in geringem Masse zu zersetzen.

0·5735 Grm. lufttrockener Substanz verloren bis zur Gewichtsconstanz bei 119° getrocknet 0·1067 Grm. oder 18·60%.

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5 . 4^1/_2H_2O — 4^1/_4H_2O$: 18·66%
$C_{18}H_{19}NO_5 . 4^1/_2H_2O — 4^1/_2H_2O$: 19·75
$C_{18}H_{19}NO_5 . 4^1/_2H_2O — 4\ H_2O$: 17·56.

Die Substanz konnte daher nicht in ganz entwässertem Zustande zur Analyse gebracht werden.

0·2198 Grm. bei 119° gewichtsconstant gewordener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5204 Grm. CO_2 und 0·1112 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5 + {}^1/_4H_2O$
C	64·93	64·77
H	5·65	5·85

Dimethylcolchicinsäure schmilzt in nicht entwässertem Zustande bei 141—142° C. zu einer braungelben zähen Flüssigkeit.

Das Chlorhydrat der Colchicinsäure ist neben noch methoxylhältigen Verbindungen in der braungelben Mutterlauge enthalten, welche nach Abscheidung der Salzsäureverbindungen der Trimethyl- und Dimethylsäure verbleibt. Es ist mir vorläufig noch nicht gelungen, daraus ein krystallisirtes Product zu gewinnen.

Um wenigstens die Methylabspaltung zu vollenden, wurde diese Lösung zur Trockene gedampft und der braune leicht zerreibliche Trockenrückstand mit der vierfachen Menge Salzsäure von der Dichte 1·15 auf 140° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde dem Rohre eine Probe entnommen und geprüft, ob sie, mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht, noch Jodmethyl lieferte. Als dies nicht mehr der Fall war, wurde von den ausgeschiedenen kohligen Massen abfiltrirt und das Filtrat nachdem es zur Entfernung einer darin in geringer Menge vorhandenen, nicht basischen Substanz wiederholt mit Äther ausgeschüttelt worden war, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, in Wasser aufgenommen und nach abermaliger Filtration in drei Fractionen in der Kälte mit Kalilauge gefällt. Es schieden sich voluminöse, braune Flocken aus, die in den einzelnen Fractionen äusserlich bloss in Bezug auf die mehr oder weniger dunkle Färbung variirten. Die Substanz liess sich wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit nicht gut auswaschen. Da sie überdies in Wasser recht merklich löslich ist, das Waschen also nicht zu lange fort-

gesetzt werden konnte, war es kaum möglich, sie ganz aschefrei zur Analyse zu bringen.

Die dritte, zugleich die hellste aber immer noch gelbbraune Fraction besass bei 109° C. getrocknet, die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_5$.

I. 0·1992 Grm. bei 109° zur Gewichtsconstanz gebrachter Substanz, welche 0·0052 Grm. Asche enthielten, lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·4548 Grm. CO_2 und 0·0816 Grm. H_2O.

II. 0·1990 Grm. bei 109° getrockneter Substanz entsprechend 0·1939 Grm. aschefreier Verbindung lieferten mit CuO und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0·453 Grm. CO_2 und 0·0776 Grm. H_2O.

In 100 Theilen der aschefreien Substanz:

	Gefunden	
	I	II
C.....	63·93	63·71
H	4·67	4·45

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_5$
C.....	63·78%
H	4·98%

Sobald es mir gelungen sein wird, diese Verbindung in einer besser definirten Form zu gewinnen, soll die Untersuchung derselben wieder vorgenommen werden.

Vorläufig mag noch das Verhalten ihrer salzsauren Lösung gegen die schon öfter erwähnten Reagentien beschrieben werden.

Chlorwasser erzeugte keinen, Bromwasser einen geringen gelben, Jodkalium einen amorphen braunen Niederschlag.

Quecksilberchlorid bewirkte eine geringe gelbe, Platinchlorid eine undeutlich krystallinische, gelbe, Goldchlorid eine amorphe braune, Cadmiumjodid eine schmutzig gelbe, Kaliumquecksilberjodid eine braungelbe, amorphe Fällung.

Ähnliche Fällungen entstanden in der sauren Lösung auf Zusatz von Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure.

Die Pikrinsäurefällung war gelb, undeutlich krystallinisch.

Gerbsäure schied bloss in der stark salzsauren Flüssigkeit braune in Wasser lösliche Flocken aus.

Wenig Kali schied in der Kälte voluminöse braune Flecken aus, im Überschusse des Reagens mit intensiv braunrother Farbe löslich.

Phenolwasser bewirkte keinerlei Veränderung.

In concentrirter Schwefelsäure war die freie Colchicinsäure mit brauner Farbe löslich. Auf Zusatz von einer Spur eines Nitrates trat bloss vorübergehend eine schmutzigrothe Färbung auf. Ammoniak im Überschusse zugesetzt, bewirkte dann eine prachtvoll rothe Färbung.

Eisenchlorid färbte die verdünnte salzsaure Lösung intensiv braunroth. Auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid oder von Salzsäure schlägt diese Färbung nicht in Grün um. Chloroform, mit der eisenchloridhältigen Flüssigkeit geschüttelt, bleibt farblos.

Amid der Acetotrimethylcolchicinsäure.

$$C_{15}H_9(OCH_3)_3.(NH.COCH_3).COONH_2.$$

Wie aus dem über das Verhalten vom Colchicin gegen kochende Natronlauge Gesagten hervorgeht, hatte ich Grund zu vermuthen, dass im Colchicein eine Carbonsäure, im Colchicin ihr Methylester vorliege. In der Einwirkung von Ammoniak auf Colchicin hoffte ich ein Argument für oder gegen diese Annahme zu finden.

Ammoniak wirkt nun auf Colchicin in der That nicht anders als auf die Ester anderer Carbonsäuren ein. Die Alkoxylgruppe wird gegen NH_2 umgetauscht, welches aus der neuen Verbindung durch Einwirkung von Natronlauge eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt werden kann, indem nun Colchicein gebildet wird. Mit anderen Worten: aus Colchicin entsteht durch Ammoniak das Amid des Colchiceins.

Indess konnte möglicherweise das Ammoniak auch auf jene Atomcomplexe einwirken, welche dem Colchicin und Colchicein gemeinsam sind. Anderenfalls war zu erwarten, dass Colchicein durch Ammoniak höchstens in das unbeständige Ammoniumsalz umgewandelt würde, ohne im Ubrigen eine weitergehende Ver-

änderung zu erleiden. Ich habe daher vorerst alkoholisches Ammoniak unter denselben Umständen auf Colchicein wie später auf Colchicin einwirken lassen.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Colchicein sich hiebei nicht ändert, wenn man von der Bildung des Colchiceinammoniums absieht.

Colchicein (1 Grm.) wurde mit einem grossen Überschusse von alkoholischem Ammoniak (10 Grm.), welches $5\%NH_3$ enthielt, 4 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt.

Der anfangs hellgelbe Röhreninhalt war nach dieser Zeit nicht erheblich dunkler gefärbt. Er wurde durch Abdampfen von Alkohol und Ammoniak befreit. Der Abdampfrückstand lieferte, aus stark wässerigem Methylalkohol umkrystallisirt, wieder Colchicein mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Die Menge des so zurückgewonnenen Colchiceins blieb nicht weit hinter dem Gewichte der ursprünglich angewandten Substanz zurück.

Ein Theil des regenerirten Colchiceins wurde in schon früher beschriebener Weise[1] in die Kupferverbindung übergeführt, welche den Metallgehalt des Colchiceinkupfers besass.

0·1522 Grm. bei 109° bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz lieferten bei Luftzutritt bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0·0144 Grm, CuO oder $7·62\%$ Cu, während Colchiceinkupfer $7·62\%$ Cu verlangt.

Nun erst liess ich Colchicin und Ammoniak aufeinander einwirken.

10·5 Grm. Colchicin wurden mit 15 CCm. fünfprocentigen, alkoholischen Ammoniaks, das ist ungefähr mit dem Doppelten der erforderlichen Menge, in ein Rohr eingeschlossen.

Schon in der Kälte schien irgend eine Einwirkung stattgefunden zu haben. Denn der Rohrinhalt, anfangs hellgelb, war nach mehreren Stunden roth, in dünner Schicht grünlich gefärbt, was ihm ein ganz eigenthümliches Aussehen verlieh.

Dieser Flüssigkeit kommt ein charakteristisches, spectroskopisches Verhalten zu: In dünner Schicht zeigte sie ein durch zwei Streifen gekennzeichnetes Absorptionsspectrum. Der eine

---

[1] Monatsh. f. Chemie, 1886, 593.

sehr dunkle und breite Streifen bedeckte einen Theil von Gelb und den grösseren Theil von Grün. Er war nach Roth hin schärfer begrenzt, nach Grün hin verwaschen. Bei zunehmender Concentration oder wachsender Dicke der Schicht wurde er immer breiter, bis endlich der ganze nicht rothe Theil des Spectrums ausgelöscht erschien. Der zweite weit schwächere Streifen liegt im Grün.

Dieses Absorptionsspectrum ist auch nach zweistündigem Erhitzen auf 100° nicht verschwunden. Erst nach weiteren zwei Stunden war nichts davon zu bemerken. Der Röhreninhalt war nun gelb gefärbt.

Ich habe den färbenden Körper nur in einem Falle zu isoliren versucht und ihn nicht weiter studirt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass er amorph war und bei weiterem Erhitzen mit akoholischem Ammoniak sich in das Amid des Colchiceins umwandelte.

Das Einwirkungsproduct von Colchicin und Ammoniak hinterblieb nach dem Verdampfen des Alkohols in Form harter gelber Krystallkrusten. In einem anderen Falle erstarrte der kalte Röhreninhalt nach Einwerfen eines Krystallfragmentes des Amids in wenigen Secunden zu einem Krystallbrei, welcher sofort abgesaugt werden konnte. Die Mutterlauge schied beim Einengen noch weitere Mengen dieser Krystalle aus.

Aus 10·5 Grm. Colchicin erhielt ich so nahezu 8 Grm. der ersten Verbindung mit Vernachlässigung der noch in den letzten Mutterlaugen neben einer nicht krystallisirenden Substanz enthaltenen Menge.

Das erhaltene Product wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie sich nur langsam mit weingelber Farbe löste, und aus dem sie sich auch nur sehr langsam wieder ausschied.

Es zeigte sich nun, dass aus diesem Lösungsmittel zweierlei Krystalle anschossen, verwitterbare und nicht verwitterbare. Letztere gehören nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Professors v. Zepharovich dem rhombischen Systeme an. Sie besitzen die Gestalt dünner sechsseitiger Täfelchen.

Die beiden Arten von Krystallen wurden mechanisch von einander getrennt und für sich aus Alkohol umkrystallisirt.

Dabei behielten die verwitterbaren ihren Habitus, die nicht verwitterbaren schienen sich aber zum Theile in verwitterbare Krystalle umzuwandeln.

Die nachfolgenden Angaben beziehen sich bloss auf die verwitterbaren Krystalle. Ich behalte mir vor gelegentlich auf die nicht verwitterbare Verbindung, welche von der anderen nicht wesentlich verschieden zu sein scheint, zurückzukommen, wenn mir eine grössere Erfahrung über dieselbe zur Verfügung stehen wird.

Die Verbindung ist zwischen Papier trocken gepresst nach der Formel $C_{21}H_{24}N_2O_5 + {}^1/_2 C_2H_6O$ zusammengesetzt. Der Krystallalkohol wurde ausser durch den Gewichtsverlust bei 109° noch dadurch qualitativ nachgewiesen, dass die Substanz in nicht verwittertem, aber vollkommen trockenem Zustande mit Wasser destillirt und mit dem Destillate mit positivem Erfolge die Lieben'sche Jodoformprobe angestellt wurde.

0·2564 Grm. der zwischen Papier abgepressten Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·6019 Grm. CO_2 und 0·1510 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O_5 + {}^1/_2 C_2H_6O$
C	64·45	64·86
H	6·54	6·63

0·303 Grm. zwischen Papier trocken gepresster Substanz verloren bei 109° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·0157 Grm. oder 5·18%.

Für $C_{21}H_{24}N_2O_5 . {}^1/_2 C_2H_6O — {}^1/_2 C_2H_6O$ berechnet sich ein Verlust von 5·65%.

I. 0·2452 Grm. der getrockneten Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd verbrannt 0·5851 Grm. CO_2 und 0·1275 Grm. H_2O.

II. 0·4716 Grm. der getrockneten Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl so viel Ammoniak, als durch 7·1 CC. Salzsäure von Titre 0·01236 HCl = 0·00476 Grm. N neutralisirt wurde.

III. 0·539 Grm. getrockneter Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl so viel Ammoniak als durch 7·9 CC. obiger Salzsäure neutralisirt wurden.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O_5$
	I	II	III	
C	65·10	—	—	65·65
H	5·87	—	—	6·26
N	—	7·16	6·96	7·29

Die Verbindung enthält von den vier Methoxylgruppen des Colchicins nur mehr drei.

I. 0·3127 Grm. der getrockneten Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·5787 Grm- AgJ.

II. 0·3265 Grm. getrockneter Substanz lieferten 0·5927 Grm. AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{15}(OCH_3)_3O_2N_2$
	I	II	
OCH_3	24·45	23·97	24·17

Dass die Verbindung als das Amid des Colchiceins angesehen werden muss, folgt aus ihrer Umwandlung in Colchicein und Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge.

1·3 Grm. des Amids wurden in 25 CC. Alkohol gelöst und mit 9·5 CC. drittelnormaler Natronlauge 4 Stunden auf 110° erhitzt. Beim Destilliren ging eine alkalische Flüssigkeit über, welche allerdings nur 2 CC. drittelnormaler Salzsäure neutralisirte, das ist circa ein Fünftel jener Menge, welche bei vollständiger Zerlegung der Verbindung in Ammoniak und Colchicein hätte neutralisirt werden sollen. Die Umwandlung war demnach offenbar in Folge der grossen Verdünnung der von mir angewandten Natronlauge weit davon entfernt vollständig zu sein. Der Versuch schien mir aber in seinem weiteren Verlaufe doch genügend concludent und wnrde daher nicht wiederholt.

Dass ins Destillat Ammoniak übergegangen war, konnte durch die Abscheidung von Platinsalmiak aus der neutralisirten und eingeengten Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Aus dem Destillationsrückstand aber gelang es mir leicht, eine zur Identificirung genügende Menge von Colchicein zu isoliren.

Zu diesem Behufe wurde derselbe mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbliebene Rückstand schied in sehr verdünntem heissem Methylalkohol aufgenommen und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt beim Erkalten eine fast weisse krystallisirte Substanz aus, die sich in jeder Beziehung dem Colchicein gleich verhielt.

Durch Behandlung mit in Alkohol aufgeschlämmtem Kupferhydroyyd konnte sie in Colchiceinkupfer mit dem Metallgehalte von 7·45% statt des berechneten von 7·62% übergeführt werden.

0·1284 Grm. der getrockneten Kupferverbindung lieferten bei Luftzutritt bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0·012 Grm. CuO.

Das Colchicamid besitzt die Eigenschaften einer Base. Wenigstens löst es sich in verdünnter Salzsäure schon in der Kälte, während es in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Aus dieser Lösung konnte indess bis jetzt kein krystallisirtes Chlorhydrat gewonnen werden. Beim Verdunsten in der Kälte hinterliess sie einen intensiv gelb gefärbten, gummiartigen Rückstand. Hingegen ist eine schwerlösliche krystallinische Platindoppelverbindung und eine unlösliche Goldverbindung darstellbar. Beide wurden bis jetzt nicht untersucht.

Das Colchicamid zeigt einige sehr charakteristische Reactionen.

Es wird von Eisenchlorid in neutraler wässerig-alkoholischer Lösung intensiv braun gefärbt. Diese braune Flüssigkeit erscheint an den Rändern und in dünner Schicht schön rosenroth.

Ganz besonders auffallend ist die durch geringen Zusatz von Kaliumnitrit in der stark salzsauren Colchicamidlösung bewirkte prachtvolle Violettfärbung. Durch einen Überschuss des Reagens geht sie in Braun über.

Im Übrigen geben bei Gegenwart von freier Salzsäure:

Chlorwasser — eine weissliche Trübung.

Bromwasser — eine gelbe flockige Fällung.

Jodjodkalium — einen starken rothbraunen Niederschlag.

Quecksilberchlorid — ein starkes, rein citronengelbes Präcipitat.

Kaliumquecksilberjodid — ebenso.

Cadmiumjodid — ebenso.

Cadmiumchlorid — ebenso, aber nur in concentrirter Lösung.

Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure — desgleichen.

Concentrirtes Phenolwasser — ölige Trübung.

Pikrinsäure — amorphen gelben Niederschlag.

Gerbsäure in nicht zu verdünnter Lösung — gelbe flockige Fällung.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amid mit brillant gelbrother Farbe, welche beim Erhitzen in Braun, nach dem Einstreuen einer Spur eines festen Nitrates durch Schmutziggrün in Braun übergeht.

(Die Arbeit wird fortgesetzt.)

Über das Verhalten des Congorothes gegen einige Säuren und Salze

von

Ernst Brücke,
w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1888.)

Die nachfolgend beschriebenen Versuche sind ausschliesslich in der Absicht unternommen worden, die Anwendbarkeit des für Säuren so sehr empfindlichen Congorothes bei wissenschaftlichen Untersuchungen näher kennen zu lernen. Bei ihrer Beschreibung werde ich mehrmals zurückweisen müssen auf die, auch über andere säureempfindliche Farbstoffe ausgedehnte Arbeit von Ludwig Storch über Verwendung der Tetrazofarbstoffe des Diphenyls und des Stilbens in der Massanalyse (Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie, Mai 1887, S. 95).

Ich hätte dieselbe schon am 17. November in meinem Aufsatze über das Congoroth als Index erwähnen sollen, aber ich habe sie erst am 28. December gelesen, nachdem ich von befreundeter Seite auf diese Publication aufmerksam gemacht worden war.

Wie bekannt färben Säuren das Congoroth blau; es gibt aber davon gewisse Ausnahmen, Kohlensäure färbt es, wie ich in diesen Berichten vom 3. März 1887 gezeigt habe, bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck purpurviolett, aber nicht blau. Auch Borsäurelösung färbt es violett. Wenn man Congoroth mit überschüssiger Borsäure kocht und erkalten lässt, so ist die wieder herauskrystallisirte Borsäure lichtblau, aber die darüber stehende Flüssigkeit violett. Storch fand Borsäure ohne Einwirkung auf Benzopurpurin B, aber ich glaube nicht, dass in meinem Falle die Wirkung auf einer Verunreinigung beruhte, da

gerade die sich beim Erkalten ausscheidenden Borsäurekrystalle blau gefärbt waren. Vom Verhalten der Harnsäure habe ich schon am oben citirten Orte gesprochen. Salicylsäure macht blau, aber zwei verschiedene Proben verhielten sich verschieden. Während das Blau der einen Probe ganz rein war, hatte das der anderen einen schwachen Stich zum Violett.

Arsenichte Säure schien gänzlich unwirksam zu sein, wenigstens die krystallinische, welche ich allein untersuchte. Auch die warm bereitete und wieder erkaltete Lösung gab keinerlei Reaction. Als aber eine kleine Menge wässeriger Congorothlösung 24 Stunden lang über einer grösseren Menge von pulverförmiger arsenichter Säure gestanden hatte, war sie schmutzig purpurfarben und die oberflächliche Schicht der Säure hatte sich blau gefärbt. Es scheint, dass dies nicht von einer Verunreinigung herrührte, die von vorneherein in der Säure enthalten war, denn diese hätte bei der früheren Untersuchung ihre Wirkung auch ausüben müssen.

Als die Flüssigkeit abgegossen war und durch Wasser ersetzt, so reagirte auch dieses nach 24 Stunden ebenso auf Congoroth, und dasselbe war nach abermaligem Abgiessen nach 24 Stunden mit Wasser der Fall, das wieder aufgegossen war.

Da Arsensäure auf Congoroth einwirkt, so kann es sein, dass sich solche in Mengen gebildet hat, die anderen Untersuchungsmitteln unzugänglich sein würden.

Der durch eine Säure entstehende blaue Farbstoff ist in der sauren Flüssigkeit ganz unlöslich, obgleich er oft anscheinend in derselben gelöst ist. In der Regel erfolgt nämlich die Ausscheidung in so kleinen Partikelchen, dass es sehr lange dauert, ehe sie sich absetzen, da sie überdies kein hohes, specifisches Gewicht haben.

Oft glaubt man eine homogene Lösung vor sich zu haben, wenn man aber dann durch ein doppeltes Filtrum von dichtem Papier filtrirt, so bildet sich auf demselben ein blauer Belag und die Flüssigkeit geht weniger gefärbt durch als sie aufgegossen war, ja bisweilen sind die letzten Tropfen farblos.

Wenn das Blau sich einmal abgesetzt hat, so ist die darüberstehende Flüssigkeit farblos. Bisweilen erfolgt kein Absetzen, die Flüssigkeit bleibt Tage lang wie sie war, aber ich glaube nicht,

dass man dadurch berechtigt ist, hier den Farbstoff für wirklich gelöst zu halten.

Wenn man einer wässerigen Congorothlösung soviel von einer Säure zusetzt, dass sie violett wird und sie dann erwärmt, so tritt bei etwa 50° C. eine Farbenveränderung ein, die Lösung wird purpurfarben und endlich bei 60° C. oder bei einer höheren Temperatur roth. Beim Erkalten nimmt sie ihre frühere violette Farbe wieder an.

Dieser Versuch gelingt nicht nur mit schwächeren Säuren, sondern selbst mit Schwefelsäure. Er scheint auf Dissociation zu beruhen, denn wenn man einen Überschuss von Säure hinzugibt und die nun blaue Flüssigkeit erwärmt, so verfärbt sie sich nicht. Eine Ausnahme macht die Borsäure. Ich hatte in mit Congoroth gefärbtem Wasser durch Kochen mehr Borsäure aufgelöst, als in der Kälte löslich ist. Die Flüssigkeit war, so lange sie heiss war, roth, nachdem sie aber erkaltet war, wobei sich Borsäure ausgeschieden hatte, violett.

Angestellt wurden die Versuche mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure und Salicylsäure. Die auffallendste Farbenveränderung pflegte zwischen 50° und 70° C. aufzutreten. Genauer liessen sich die Temperaturen für die einzelnen Säuren nicht feststellen, theils weil der Wechsel allmälig erfolgte, theils weil die Temperatur, bei welcher er eintrat, nicht nur abhing von der Natur der Säure, sondern auch von der Menge, in der dieselbe zugesetzt war.

Wenn ich sage, dass ich die Erscheinung für eine Dissociationserscheinung halte, so gebrauche ich diesen Ausdruck im weitesten Sinne. Ich habe im Jahre 1877 in meinen Beiträgen zur chemischen Statik (diese Berichte, Bd. 75, Abth. II, S. 507 ff.) Beispiele angeführt davon, dass die Vertheiluug einer Basis zwischen zwei verschiedenen Säuren, welche sie nicht gleichzeitig vollständig zu sättigen im Stande ist, sich mit der Temperatur ändert. Ein ähnlicher Vorgang liegt meiner Ansicht nach auch dem beschriebenen Farbenwechsel zum Grunde. Wer diese Vermuthung nicht theilt, muss ihn als sogenannten reinen Metachromatismus ansehen, das heisst als einen mit geändeter Temperatur aus unbekannten Ursachen eintretenden Farbenwechsel.

In einem Referate des chemischen Centralblattes von 1887, S. 578, über eine Arbeit von K. T. Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. VI, 195—199, März 1887, Glasgow. Sect.) heisst es: „Von grossem Einflusse zeigen sich die völlige chemische Reinheit der Indicatoren, sowie die Temperaturen der Lösungen, welche den Grad der Alkalität wesentlich verändern können. Auch Säuren und gewisse Salze zeigen gegen gewisse Indicatoren und wechselnde Temperaturen ein variables Verhalten, erstere z. B. verschiedene Basicität."

Wenn man einer reinen wässerigen Congorothlösung soviel von einer Säure hinzufügt, dass sie eben blau wird, so wird sie durch Zusatz eines sauren, weinsauren oder essigsauren Salzes violett, flohfarben oder roth. Es bedarf dann einer weiteren, je nach der Menge des Salzes und nach der Natur desselben mehr oder weniger beträchtlichen Menge von Säure, um das Blau wieder herzustellen.

Auch stärkere Säuren werden hier durch Salze mit schwächeren Säuren beeinflusst, wenn sie in relativ geringer Menge zugegen sind, so die Chlorwasserstoffsäure durch essigsaure und durch weinsaure Salze. Dies gilt selbst von der Schwefelsäure.

Es ist klar, dass auch alle neutralen Salze dieselbe Wirkung äussern müssen, insoferne sie in sauren Flüssigkeiten zur Bildung saurer Salze Veranlassung geben.

Dieser Umstand macht das Congoroth nicht nur für die organische, sondern auch für die anorganische Chemie zur Massanalyse im Allgemeinen unbrauchbar. Wenn man eine alkalische Flüssigkeit mit einer Säure titrirt und ihre durch Congoroth hervorgebrachte rein rothe Farbe anfängt in Purpur überzugehen, so weiss man freilich, dass sich jetzt ein saures Salz bildet oder Säure frei bleibt, und dass die Flüssigkeit dann auch gegen Lakmus sauer reagiren wird, denn nur Salze, welche Lakmus röthen, verändern das Congoroth. Die Flüssigkeit kann schon längst gegen Lakmus sauer reagiren, ohne dass eine deutliche Veränderung eingetreten ist, wenn sich nämlich eine Verbindung gebildet hat, die nicht violett, sondern roth oder flohfarben ist, wovon man sich dann nur durch Aussalzen mittelst schwefelsaurer Magnesia überzeugen kann.

Endlich kann man sich über die saure Beschaffenheit der Flüssigkeit auch dann täuschen, wenn es sich um ein saures Salz handelt, das zwar auf Lakmus, aber nicht auf Congoroth wirkt, oder wenn die Congoreaction durch hindernde Körper undeutlich wird.

Wenn man umgekehrt eine saure Flüssigkeit mit einem Alkali zu sättigen hat, so kann man aus demselben Grunde leicht dahin getäuscht werden, dass man für den beabsichtigten Zweck zu wenig Alkali hinzufügt.

Anderseits kommt dem Congoroth die ihm nachgerühmte Eigenschaft im Gegensatze von Lakmus nur freie Säure anzuzeigen keineswegs zu (vergleiche darüber L. Storch, l. c. und diese Berichte 17. November 1887), denn es kann durch saure Salze violett, wenn auch nicht blau werden. Hinwieder zeigt es freie Säure nur in salzfreien oder salzarmen (vergl. L. Storch l. c.) Flüssigkeiten mit der wünschenswerthen Präcision an, da in salzreichen Lösungen ein mehr oder weniger bedeutender Säureüberschuss dazu nöthig ist, die Flüssigkeit blau zu machen.

Dagegen kann eben wegen dieser Eigenschaften des Congorothes bei Untersuchungen auf dem Gebiete der chemischen Statik wesentlicher Nutzen von ihm erwartet werden.

Ferner kann es bei Gewichtsanalysen nützlich sein, indem es dazu dienen kann, die Actionsfähigkeit der freien Säure in der Flüssigkeit zu erkennen. Man soll z. B. Kalkoxalat vom Tricalciumphosphat trennen. Dann muss in der Flüssigkeit so viel Essigsäure sein, dass alles Calciumphosphat in Lösung bleibt. Ein weiterer Überschuss von Essigsäure ist aber schädlich, weil es sich gezeigt hat, dass er die Löslichkeit des Calciumoxalats befördert. Das Congoroth gibt nun ein Mittel die hinreichende Menge der Essigsäure besser zu bemessen.

Die beginnende und fortschreitende Zerlegung des Congorothes lässt sich nach der Farbe der mit Congoroth gefärbten Flüssigkeit beurtheilen, wenn man die Art beachtet, wie dieselbe gegen Blau fortschreitet. Wenn nur so viel Essigsäure zugegen ist, dass aller phosphorsaurer Kalk in Lösung erhalten wird, nicht mehr, so ist die Farbe flohbraun bis Purpur. Sie ist wegen des essigsauren Kalkes röther als die, welche das reine Monocalciumphosphat hervorruft. Wenn man aber dann noch weiter

Essigsäure hinzufügt, so wird sie violett und nähert sich bei vermehrtem Zusatze von Essigsäure mehr dem Blau.

Indessen ist auch diese Art der Anwendung des Congorothes dadurch beschränkt, dass grössere Mengen von Salzen, auch wenn dieselben an sich neutral sind, die Reaction mehr oder weniger hindern, so dass der Fortschritt der Farbe gegen Blau, den ein bestimmter Säurezusatz bedingt, geringer ist, als er ohne die Salze gewesen sein würde.

Man könnte nun freilich denken, wenn eine Säure soweit gebunden ist, dass sie das Congoroth nicht zerlegt, so wird sie auch in Rücksicht auf die Auflösung von Niederschlägen unschädlich sein. Aber der Einfluss der Salze auf die Löslichkeit der Niederschläge ist nur theilweise erforscht und ihr Einfluss auf die Congorothreaction noch dunkel. Ja, wir werden später sehen, dass der letztere vielleicht gar kein rein chemischer, sondern zum Theile ein physikalischer ist.

Es ist hier der Ort der Versuche zu erwähnen, welche man mit dem Magensafte angestellt hat. Man wollte mittelst Congoroth Salzsäure, im Gegensatze zu organischen Säuren, nachweisen. Da befand man sich freilich auf einem Irrwege, aber die Prüfung des Secrets mit Congoroth ist darum nicht werthlos, denn man erfährt, ob in demselben überhaupt actionsfähige Säure vorhanden sei. Lakmus erfüllt denselben Zweck nicht, denn die sauerreagirenden Phosphate sind für sich allein, wie ich aus älteren Erfahrungen weiss, bei der Pepsinverdauung gänzlich unwirksam. Ein mit Congoroth erzieltes deutliches positives Resultat, ein Blau- oder Blauviolettwerden, lässt uns nicht in Zweifel, nur ein negatives könnte durch hindernde Substanzen verschuldet sein, welche vielleicht der Verdauung nicht abträglich sind.

Auch leistet das Congoroth dem arbeitenden Chemiker gute Dienste beim Probiren der Waschwässer, wenn er Niederschläge aus sauren Lösungen auswäscht, denn hier hat derselbe immer mit sehr verdünnten, also sehr empfindlichen Lösungen zu thun. Ebenso kann man natürlich alkalische Waschwässer mit vorsichtig gebläuter Congorothlösung prüfen.

Aus demselben Grunde eignet Congoroth sich auch kleine Mengen von aus Fetten an Wasser übergegangenen Säuremengen

nachzuweisen. Eine wässerige Congorothlösung mit ranzigem Öl geschüttelt, wird sofort blauviolett.

Wenn man in ein Reagirglas mit wässeriger Congorothlösung Buttersäure giesst, so dass sie etwa 1 *cm* hoch darüber steht und umschüttelt, so färbt sich zunächst die wässerige Lösung blauviolett wegen der Buttersäure, die sich darin auflöst; wenn man aber dann kocht, so zieht die Buttersäure alles Congoroth an sich und färbt sich damit blau, so dass nach dem Erkalten die gebläute Buttersäure über der farblosen Flüssigkeit steht.

Dagegen ist eine alkoholische Lösung von Congoroth ganz unempfindlich gegen eine alkoholische Lösung von Buttersäure. Man muss erst viel Wasser hinzufügen, um eine schöne Purpurfarbe hervorzurufen. Auch gegen eine alkoholische Lösung von Ölsäure ist eine alkoholische Lösung von Congoroth gänzlich unempfindlich. Selbst beträchtliche Mengen von Wasser, die man hinzufügt, ändern dies nicht, während wässerige Lakmustinctur, in alkoholische Ölsäurelösung gegossen, roth wird, und alkoholische Lakmustinctur durch Ölsäure ihre violette Farbe verliert. Wenn ich aber wässerige Congorothlösung mit Ölsäure schüttelte wurde sie violett. Bei der grossen Empfindlichkeit des Congorothes in salzfreien Lösungen will ich indessen die Verantwortung dafür, dass hier das wirksame Agens wirklich Ölsäure und keine andere Säure gewesen sei, nicht übernehmen. Weingeist ist überhaupt der Congoreaction abträglich. Hat man eine wässerige Congorothlösung durch sehr wenig ClH veilchenblau gemacht, so wird sie durch Zusatz von Alkohol wieder roth. Man kann sie dann durch Zusatz von etwas Säure wieder bläuen, dann durch Zusatz von Alkohol wieder roth machen u. s. w. Was ich hier über die Wirkung des Alkohols gesagt habe, ist nur eine Bestätigung dessen, was L. Storch gefunden hat. Über die weiteren Veränderungen, welche eintreten, sind seine Angaben nachzusehen.

Was nun die durch Salze hervorgerufenen Verbindungen anlangt, so sind sie in Rücksicht auf ihre Löslichkeit anscheinend sehr verschieden. Es verhält sich indessen hier, wie mit dem Blau, welches die Säuren geben. Oft glaubt man eine homogene Lösung vor sich zu haben, aber nach Tagen fängt sie an zu sedimentiren und lässt endlich den ganzen Farbstoff fallen.

Die Farben sind sehr verschieden, meistens aber violett. Sie können auch purpurviolett, flohbraun oder rothbraun sein, aber niemals blau. Unter den mir bekannten Farben ist die rötheste die von saurem essigsaurem Ammon hervorgebrachte.

Auch die essigsauren Salze der fixen Alkalien geben, wie schon L. Storch gefunden hat, röthliche Farben. Dagegen gibt Chlorammonium mit etwas Chlorwasserstoffsäure, welche Combination hier ähnlich wie ein saures Salz wirkt, eine mehr violette.

Beim Sedimentiren werden die Farben dunkler, manchmal schwärzlich.

Wenn man wenig schwefelsaures Ammoniak in mit Congoroth gefärbtem Wasser auflöst, so wird die Farbe stumpfer, an die Stelle des lebhaften Roth tritt ein mehr bräunliches. Fügt man nun sehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, so geht die Farbe durch Flohbraun in Violett über und das letztere nähert sich umsomehr dem Blau, je mehr Schwefelsäure man hinzufügt.

Versetzt man Wasser mit Congoroth und etwas Ammoniak und lässt dann aus einer graduirten Burette verdünnte Schwefelsäure hinzufliessen, so reagirt die Flüssigkeit gegen Lakmuspapier schon sauer, wenn der Farbenwechsel des Congorothes anfängt deutlich zu werden. Von da ab drängt weiterer Zusatz von Säure die Farbe durch die verschiedenen Töne des Violett immer mehr zum Blau. Dies ist keineswegs erst der Fall, wenn man soviel Säure zugesetzt hat, dass ohne Rest saures schwefelsaures Ammon gebildet sein muss, sondern es geht von vorneherein und ganz allmälig vor sich.

Die Dinge gehen also augenscheinlich so vor sich, wie man sie erwarten müsste, wenn man annimmt, dass von der zugesetzten Schwefelsäure ein Theil zur Bildung von saurem Salze verwendet wird und ein anderer frei in der Flüssigkeit bleibt, und dass diese beiden Antheile sich den Einfluss auf das Congoroth streitig machen. Die Annahme, dass das Violett nur Farbe eines Gemenges aus gebläutem und unverändertem Congoroth sei, wird dadurch unwahrscheinlich, dass das Violett noch bei bedeutendem Säureüberschuss kenntlich ist und leicht unterscheidbar von dem reinen Blau, welches eine salzfreie, mittelst ein wenig Schwefelsäure gebläute Congorothlösung zeigt. Ich muss hier bemerken, dass diese blaue, lediglich durch Zusatz von

Schwefelsäure erzeugte Verbindung sich besonders leicht als Niederschlag ausscheidet, und zwar so, dass die Flüssigkeit sich völlig entfärbt. Je mehr schwefelsaures Ammon in der Flüssigkeit ist, umsomehr Schwefelsäure ist nöthig, um die Farbe in Blau überzuführen.

Eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfat macht eine Congorothlösung geradezu braun, und bei weiterem Eintragen von Ammoniumsulfat trübt sich letztere und scheidet unter Entfärbung der Flüssigkeit einen dunkelbraunen Niederschlag aus.

Ich will hier erwähnen, dass bei der Verfärbung, welche grössere Mengen von Salzen hervorbringen, die Möglichkeit einer physikalischen Einwirkung nicht ausgeschlossen ist. Wenn das schwer lösliche saure weinsaure Kali eine violette Farbe hervor ruft, aber etwas Weinsäure in rein wässeriger Lösung eine blaue, so beruht dies sicher auf einem chemischem Unterschiede allein. Anders liegen die Dinge, wenn durch die Anwesenheit des Salzes der Brechungsindex der Flüssigkeit wesentlich erhöht und der Quellungs-, beziehungsweise Schrumpfungszustand der in der Flüssigkeit vertheilten farbigen Partikeln verändert wird. Congorothlösungen, die man mit wenig ClH gebläut hat, kann man mittelst Glycerin roth oder doch röther machen. Es ist mir dies selbst mit einem Glycerin gelungen, dem ich soviel ClH zugesetzt hatte, dass es Lakmus schwach röthete. In weniger schlagender Weise gelingt der Versuch mit in ähnlicher Weise angesäuerter Rohrzuckerlösung, aber auch hier ist ein Unterschied zu bemerken, wenn nur die hinreichende Zuckermenge in der Flüssigkeit angehäuft ist. Die Vergleichung muss natürlich erfolgen mit einer Portion derselben angesauerten Congorothlösung, welche man mit ammoniakfreiem Wasser bis zur gleich hellen Farbe verdünnt hat.

Natriumsulfat verändert die Farbe der Congorothlösung etwas gegen Orange hin, also im entgegengesetzten Sinne von der Säurewirkung. Es kommt dies auch bei anderen Salzen vor.[1] Es bringt auch, in Substanz eingetragen, keinerlei Trübung oder Ausscheidung hervor. Beim Titriren ist es in hohem Grade hinderlich. Man kann eine mit Schwefelsäure vorsichtig ge-

[1] Vergl. Ludw. Storch, l. c.

bläute Congorothlösung durch Natriumsulfat wieder roth machen, nur ist das Roth nicht so lebhaft, wie das des unveränderten Congoroth, sondern neigt mehr zu einem etwas bräunlichen Purpurroth.

Das leichtlösliche Monocalciumphosphat färbt Congoroth purpurviolett, purpur oder flohbraun, je nach der Art der Ausscheidung, welche hier nie ausbleibt.

Durch das Congoroth hat man Gelegenheit, sich das Zerfallen dieses Salzes in Bicalciumphosphat und freie Phosphorsäure in recht auffallender Weise zur Anschauung zu bringen. Ich hatte eine Lösung des Monophosphates eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Als die Mutterlauge später abfiltrirt wurde, zeigte es sich, dass sie durch Congoroth rein blau gefärbt wurde. Dasselbe war auch mit dem Waschwasser der Fall. Es war also soviel freie Phosphorsäure darin, dass die Wirkung der geringen Menge des Salzes völlig verschwand.

Die Krystalle auf dem Filtrum erwiesen sich gegen unverändertes Congoroth völlig unwirksam. Wird dagegen Congoroth mittelst Phosphorsäure oder irgend einer anderen Säure eben blau gemacht und dann Bicalciumphosphat hineingeworfen, so bringt dieses die Farbe auf Violett, Purpur oder Flohbraun zurück. Dieselben Farben erhält man, wenn man ein wenig von diesem Salze in rein wässeriger Congorothlösung aufschwemmt und dann Säure hinzufügt. Congoroth in Binatriumphosphat, das ja auch gegen Lakmus alkalisch reagirt, bedarf einer beträchtlichen Menge von Säure, ehe es anfängt seine Farbe zu verändern. Dann wird es flohbraun, violett u. s. w. Ich hatte einer concentrirten Lösung des Salzes das vierfache Volum an Wasser hinzugefügt, dann versetzte ich die Flüssigkeit mit soviel Lakmustinctur, dass das Blau eben kenntlich war und fügte nun so viel verdünnte Phosphorsäure hinzu, dass das Blau in Purpur überging und färbte mit Congoroth. Ich konnte nun noch die gleiche Menge Phosphorsäure hinzufügen, ohne dass dessen Farbenveränderung deutlich wurde. Als ich aber das Anderthalbfache hinzugefügt hatte, war die Flüssigkeit sehr dunkel flohbraun.

L. Storch erwähnt bereits der Unsicherheit, welcher er beim Titriren der Phosphorsäure begegnete, wenn er Benzopurpurin B als Indicator anwendete.

Die Herstellung des endlichen Gleichgewichtes geht nicht immer prompt von Statten. Ich hatte einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit Congoroth gefärbt und dann soviel Phosphorsäure hinzugefügt, dass die Flüssigkeit tief violett wurde. Sie blieb eine Weile so, als ich sie aber kochte, wurde sie mehr purpurfarben und schied dann ein purpurfarbenes Sediment aus, welches allen Farbstoff enthielt, so dass die darüberstehende Flüssigkeit klar und farblos war.

Auch da, wo wir die Bildung saurer Salze nicht verfolgen können, treten ganz ähnliche Erscheinungen ein. Eine mittelst einer geringen Menge ClH (ich verwende dazu eine Säure, welche nur 1 *g* ClH im Liter enthält) gebläute Congorothlösung kann durch Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorcalcium violett, purpur oder rothbraun gefärbt werden.

Auch können ganz ähnliche Niederschläge entstehen, wie durch saure Salze, so gibt Chlorcalcium bei gleichzeitiger Anwesenheit von ClH einen violetten Niederschlag, der allen Farbstoff enthält und die Flüssigkeit wasserhell zurücklässt.

Ich habe diesen Niederschlag nicht näher untersucht, so wenig wie die übrigen. Es lag dies nicht im Plane meiner Untersuchung, und ich habe um so eher darauf verzichtet, als ich die Überzeugung gewann, dass für meinen derzeitigen Zweck das Congoroth nicht zu brauchen sei.

Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien (Prof. v. Barth).

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1888.)

Bouchardat und Boudet, welche zuerst das optische Drehungsvermögen des Papaverins besprechen, geben an, dass sich das Alkaloid bei gewöhnlicher Temperatur in zu geringer Menge in Alkohol löse, als dass es möglich wäre, an einer solchen Lösung genügend sichere Beobachtungen zu machen. Hesse[1] findet, dass dies nicht der Fall sei und leitet aus seinen Messungen, durchgeführt an einer Lösung in 97% Alkohol, welche $p = 2$ enthielt, ein specifisches Drehungsvermögen $\alpha j = -4 \cdot 00°$ ab. Eine Lösung in Chloroform mit $p = 5$ führte zu $\alpha j = -5 \cdot 70°$.

Ausserdem untersuchte Hesse noch das Chlorhydrat des Papaverins in wässriger Lösung, welches aber inactiv befunden wurde.

Meine „Untersuchungen über Papaverin“[2] haben zur Aufstellung einer Constitutionsformel dieses Alkaloids geführt, welche mit der von Hesse behaupteten optischen Activität desselben insoferne unverträglich ist, als nach derselben im Moleküle des Papaverins ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht enthalten ist. Die le Bel-van't Hoff'sche Theorie, nach welcher aber ein solches für die Activität einer Verbindung erforderlich ist, hat sich bisher in einer ausserordentlich grossen Zahl von Beobachtungen ausnahmslos bewährt. Es ist kein Fall bekannt, welcher dieser Hypothese widerspricht.

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 176, S. 198.

[2] Monatshefte f. Chem., Bd. VI, S. 372, 667, 954; Bd. VII, S. 485; Bd. VIII., S. 510.

In zahlreichen Substanzen, deren Activität bekannt, deren Constitution aber unbekannt oder unsicher war, ist die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffs festgestellt worden. In vielen Verbindungen, deren Constitution optische Activität vermuthen liess, wurde diese nachträglich entdeckt. Die der Theorie widersprechenden Angaben, die zeitweise über gewisse Substanzen gemacht worden sind, haben sich alle auf Unreinheit dieser oder auf mangelhafte Beobachtung zurückführen lassen.[1]

Bei dieser Sachlage war es von hervorragender Wichtigkeit, Hesse's Behauptung der Activität des Papaverins durch neue Beobachtungen zu controliren, denn würde dieselbe richtig sein, so wäre dieser Umstand vollkommen geeignet, gewichtige Bedenken gegen die Giltigkeit der von mir aufgestellten Constitutionsformel hervorzurufen. Ich habe daher die optische Untersuchung an ganz reinem Papaverin vorgenommen und gelangte dabei zu nachstehendem Resultate:

Eine Lösung in Chloroform, worin $p = 17{\cdot}8$ gab, bei $t = 15°$, $l = 220°$, $\alpha = +0{\cdot}066°$; daraus berechnet sich $[\alpha D] = +0{\cdot}11°$.

Die Beobachtungen wurden mit einem vorzüglichen Laurent'schen Halbschattenapparate ausgeführt und obiger Drehungswinkel stellt das Mittel aus sechzehn von meinem Collegen Dr. Kachler und mir gemachten Ablesungen dar, welche theils positiv, theils negativ waren. Der beobachtete Drehungswinkel liegt nun innerhalb der gestatteten Fehlergrenzen, und wenn man berücksichtigt, dass meinen Messungen eine nahezu viermal so concentrirte Lösung zu Grunde gelegt war, wie jenen Hesse's in demselben Lösungsmittel, so wird wohl als sichergestellt angesehen werden müssen, dass das Papaverin, entgegen den Behauptungen Hesse's optisch inactiv ist.

Durch diesen Nachweis ist eine neue erfreuliche Bestätigung der Richtigkeit der le Bel-van't Hoff'schen Theorie geliefert und für die Giltigkeit meiner Papaverinformel eine nicht unwesentliche Stütze gewonnen worden. Es ist ferner ein physikalischer Beweis dafür erbracht, was ich bereits durch chemische Facten

---

[1] J. H. Van't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie.

erhärtet habe, dass nämlich Hesse zu seinen Untersuchungen über das Papaverin sich unreiner Substanz bedient hat.

Von den zwei Substanzen, Papaverin und Laudanin, welche allein[1] eine Ausnahme von der durch unzählige Erfahrungen gewonnenen Regel machten, dass nämlich Derivate activer Substanzen auch activ sind, wenn die Constitution der Verbindung erhalten ist, bildet in Folge meiner richtigstellenden Beobachtung das Papaverin keine Ausnahme mehr. Es wäre wünschenswerth, wenn ermittelt würde, ob das Laudanin, dessen Activität von Hesse, dem Entdecker dieser Base, aufgefunden wurde, einer erneuten Untersuchung in dieser Richtung Stand halten wird.

---

[1] H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.

Über einige Verbindungen der Äthylidenmilchsäure

von

Dr. Robert Leipen.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag (Prof. Dr. Maly).

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1888.)

1. Milchsäureäthylidenester.

Der Milchsäureäthylidenester wurde bei Gelegenheit eines Versuches erhalten, der angestellt worden war, um durch Condensation aus Milchsäure und Aldehyd zu einem Körper von höherem Kohlenstoffgehalte zu gelangen.

Erhitzt man Acetaldehyd mit einem Überschusse von Milchsäure, die vorher durch längeres Erhitzen auf mehr als 150° C. theilweise in Anhydrid und Lactid überführt wurde, in zugeschmolzenen Röhren durch einige Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 170°, so ist der Röhreninhalt merklich leichtflüssiger geworden. Unterwirft man denselben nun direct der Destillation, so kann zuerst ein Theil abgesondert werden, der bis gegen 50° siedet und hauptsächlich Aldehyd nebst etwas Wasser enthält. Bei fortgesetzter Destillation steigt die Temperatur allmählich bis über 200°, wobei die Masse sich stark bräunt und um 240° die Operation wegen Zersetzung unterbrochen werden muss. Das gegen Schluss der Destillation übergegangene Product (über 220°) kann theilweise zum Erstarren gebracht werden. Die dabei erhaltenen Krystalle zeigen nach ihrer Reinigung den Schmelzpunkt 125° und sind danach, sowie auch nach ihrer Löslichkeit in heissem Alkohol und ihrem Verhalten gegen Wasser als Lactid kenntlich. Der zwischen 50° und 200° siedende Theil enthält nebst Wasser einen Körper, den man daraus in zweierlei Weise abscheiden kann. Fügt man zu der Flüssigkeit trockenes Kaliumcarbonat, so trennt sie sich bei genügendem Zusatz desselben in zwei Schichten. Hebt man die

obere derselben ab, entwässert sie mit geglühtem Kaliumcarbonat und unterwirft sie der Destillation, so kann schon bei der ersten solchen eine bei 150°—153° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden. Etwas langwieriger ist es, wenn man durch blosse fractionirte Destillation diese Substanz rein gewinnen will.

Die Reaction wurde mit Metaldehyd, sowie auch gewöhnlichem (bei 21° siedenden) Aldehyd ausgeführt. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend, insbesondere wenn die Milchsäure genügend lange erhitzt wurde. So ergaben in einem Falle 60 Grm. Aldehyd und 120 Grm. Milchsäure, welche vorher mehrere Stunden über 150° erhitzt worden war, nach zehnstündigem Erhitzen im Rohre bei 160° ungefähr 60 Grm. der von 150° – 153° siedenden schon ziemlich reinen Substanz.

Das in dieser Weise erhaltene Reactionsproduct ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in vollkommen reinem Zustande, der nur durch oft wiederholte Destillation zu erreichen ist, bei 151—151½° C. siedet und einen schwach ätherischen Geruch besitzt. Beim Stehen wird sie in geringem Grade zersetzt, wobei der Geruch des Aldehyds deutlich hervortritt. Die Substanz sinkt in Wasser unter, löst sich aber in einer grösseren Menge desselben auf. Sie wird schon vom kalten Wasser langsam, von heissem aber schnell und unter Entweichen von Aldehyd zersetzt, wobei Milchsäure regenerirt wird.

Diese leichte Zersetzlichkeit in die Componenten, aus denen sie entstand, zeigt deutlich, dass eine Condensation unter Bildung eines kohlenstoffreicheren Kernes, wie sie angestrebt worden war, nicht eingetreten ist. Die Analysen des Körpers ergaben für seine Zusammensetzung die empirische Formel $C_5H_8O_3$, wonach er aus Milchsäure und Aldehyd unter Wasseraustritt in folgender Weise entstanden ist:

$$C_3H_6O_3 + C_2H_4O = H_2O + C_5H_8O_3.$$

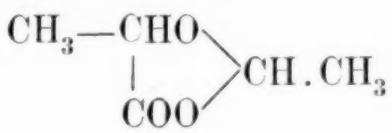
Bei den mit Kupferoxyd und Sauerstoff im offenen Rohre ausgeführten Analysen gaben:

1.	0·2699	Grm.	Substanz	0·5101	Grm.	CO_2	und 0·1662	Grm. H_2O.
2.	0·2959	„	„	0·5621	„	CO_2	„ 0·1872	„ H_2O.
3.	0·2495	„	„	0·4711	„	CO_2	„ 0·1571	„ H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_3$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_5	60	51·72%	51·55	51·8	51·7
H_8	8	6·9 %	6·84	7·03	7·05
O_3	48	41·38%	41·61	41·17	41·25
	116	100·00%			

Um Gewissheit über die Molekularformel des Körpers zu erhalten, wurde die Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer bestimmt.

0·0794 Grm. Substanz gaben bei 24° C. 16·3 CC. verdrängter Luft. Barometerstand war 775·8 Mm. Daraus ergibt sich die Dampfdichte von 4·4, die mit der für die Formel $C_5H_8O_3$ mit 4·02 berechneten genügend übereinstimmt. Um den Nachweis zu erbringen, dass beim Kochen der wässerigen Lösung neben dem durch seinen Geruch leicht kenntlichen Aldehyd Milchsäure wirklich auftrete, wurde ein Theil der Substanz mit Wasser gekocht, sodann Zinkoxyd hinzugefügt und kochend vom überschüssigen Zinkoxyd abfiltrirt. Das Filtrat lieferte Krystalle, welche sich bei der Analyse als milchsaures Zink erwiesen. 0·1792 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0·0326 Grm. H_2O=18·2%. 0·1466 Grm. wasserfreies Salz gab 0·049 ZnO= =33·4%. Die Berechnung ergibt für die Formel $(C_3H_5O_3)_2Zn+$ $+3aq$ 18·3% Wasser und für das wasserfreie Salz 33·6% ZnO. Es kann danach kein Zweifel darüber bestehen, dass man es hier mit einer esterartigen, leicht verseifbaren Verbindung von Milchsäure und Aldehyd zu thun hat, deren rationelle Formel



ist; ihre Entstehung aus Milchsäure-Anhydrid und Aldehyd ist der entsprechenden Bildung von Essigsäureäthylidenester aus Essigsäureanhydrid und Aldehyd ganz analog.

Zu erwähnen wäre noch, dass die Substanz in naher Beziehung zum Chloralid steht, jenem Körper, welcher aus Chloral bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht, von Wallach als Trichlormilchsäuretrichloräthylidenester erkannt und synthe-

tisch aus Chloral und Trichlormilchsäure dargestellt wurde; doch gelangte Wallach (Liebig's Annalen, B. 193, S. 49) auf Grund seiner Versuche zu dem Schlusse, dass die Vereinigung von Aldehyden und Oxysäuren nur dann leicht gelänge, wenn das Aldehyd einen stark saueren Charakter besässe, wie das Chloral; denn während sich Chloral sowohl mit Milchsäure als auch mit Trichlormilchsäure vereinigte, gelang es nicht, eine Verbindung von Trichlormilchsäure mit Acetaldehyd, Valeraldehyd oder Benzalaldehyd herzustellen.

2. Milchsäureanilid.

Von den Aniliden der Glycolsäurereihe ist bisher nur jenes der Glycolsäure von Norton und Tscherniak[1] durch Erhitzen von Glycolid mit Anilin auf 130° dargestellt worden.

Die Darstellung des Milchsäureanilids kann in gleicher Weise, wie jene anderer Säureanilide sowohl durch Erhitzen der Milchsäure mit Anilin als auch durch Einwirkung von Anilin auf Milchsäureäther vorgenommen werden.

Erwärmt man Milchsäureäthyläther mit Anilin in molekularem Verhältniss in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden hindurch auf 150° bis 160°, so erhält man nach dem Abdunsten des bei der Reaction gebildeten Alkohols im Wasserbade eine braun gefärbte, syrupartige Flüssigkeit. Diese krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure insbesondere leicht bei starker Abkühlung. Nachdem die Mutterlauge auf Thonplatten abgesaugt ist, kann die weitere Reinigung der Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden.

In einfacherer Art wird das Anilid durch directes Erhitzen von Milchsäure und Anilin auf dem Sandbade erhalten, wobei die Temperatur so regulirt wird, dass Wasserdämpfe entweichen, aber das Gemisch nicht zum Sieden gelangt. Nach ungefähr 6—7stündigem Erhitzen ist bereits ein Theil des Gemenges in das Anilid verwandelt. Kocht man das zähflüssige Reactionsproduct mit Wasser aus und filtrirt, so krystallisirt das Filtrat nach starkem Eindampfen auf Zusatz eines Krystalles der Substanz aus.

---

[1] Bull. Soc. chim. 30. p. 104.

Das Milchsäureanilid bildet sich auch, wenngleich in verhältnissmässig sehr geringer Menge, wenn ein Gemisch von Milchsäure mit Anilin mehrere Monate über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt wird.

Das Milchsäureanilid bildet farblose Krystallplatten, die bei recht langsamer Verdunstung eine ziemliche Grösse erreichen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 58°. Kaltes Wasser löst es nur wenig, heisses in viel erheblicherer Menge; auch aus Benzol kann die Substanz umkrystallisirt werden, da die Löslichkeit mit der Temperaturzunahme sehr steigt. In Alkohol, Äther, Chloroform ist das Anilid sehr leicht, dagegen in Petroleum-Äther nicht löslich.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat.

1. 0·2381 Grm. Substanz gaben 0·1450 H_2O und 0·5680 CO_2.
2. 0·3104 „ „ „ 0·196 H_2O „ 0·7435 CO_2.
3. 0 2982 „ „ „ 24 CC. feuchten Stickstoff bei $16^1/_2°$ und 738 Mm. Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C . . . . . 65·4%	65·1	65·3	
H . . . . . 6·7%	6·8	7·0	
N . . . . . 8·5%			8·9

Das Anilid kann durch Kochen mit Laugen zerlegt werden. Um das dabei rückgebildete Anilin nachzuweisen, wurde die Substanz eine Stunde lang am Rückflusskühler mit einem Überschuss verdünnter Natronlauge gekocht, das Anilin mit Äther ausgezogen und in das Platindoppelsalz verwandelt.

0·455 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0·1498 Grm. Pt gleich 32·9%; für die Formel $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ berechnen sich 33·0%.

3. Milchsäurepara- und Orthotoluid.

Die Darstellung des Milchsäurepara- und Orthotoluids kann in derselben Weise wie jene des Anilids vorgenommen werden.

Man erhitzt das betreffende Toluidin mit der gleichen Gewichtsmenge von Milchsäure mehrere Stunden in einem

offenen Kolben, wobei Wasser entweicht und kocht das Product mit Wasser aus.

Das Milchsäureparatoluid ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus der kochenden Lösung in weissen Nadeln ab, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss und rein erhalten werden können. Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 102°—103°.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. 0·3438 Grm. Substanz gaben 0·8414 Grm. CO_2 und 0·230 Grm. H_2O.
2. 0·3720 Grm. Substanz gaben $26^3/_4$ CC. N bei 18° und 736·3 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	67·0%	66·75%	
H	7·2%	7·4 %	
N	7·8%		8·0%

Das Milchsäureorthotoluid wird ebenfalls durch kochendes Wasser aus dem Reactionsproducte von Milchsäure und Orthotoluidin ausgezogen, die weitere Reinigung lässt sich jedoch nicht so gut durch Umkrystallisiren aus Wasser vornehmen, da sich dieses Toluid in Form einer öligen Flüssigkeit aus der heissen wässerigen Lösung abscheidet und nur allmählich erstarrt. Löst man die erhaltene feste Masse in Benzol und fügt Petroleum-Äther bis zur eintretenden Trübung hinzu, oder lässt man die Lösung in warmem Benzol abkühlen und langsam verdunsten, so erhält man auch diesen Körper als weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 72°.

Beide Toluide der Milchsäure sind in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Anilid vollkommen ähnlich; sie lösen sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sind dagegen in Petroleum-Äther unlöslich.

Die Analysen des Orthotoluids ergaben:

1. 0·1924 Grm. Substanz lieferte 0·4712 Grm. CO_2 und 0·124 Grm. H_2O.
2. 0·315 Grm. Substanz gab 22·5 CC. feuchten Stickstoff bei 16·5° und 750 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67·0%	66·8	
H	7·2%	7·16	
N	7·8%		8·1

Die Bildung des Gallenfarbstoffes aus dem Blutfarbstoff

von

Dr. J. Latschenberger.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1887.)

In der österreichischen Zeitschrift für wissenschaftliche Veterinärkunde, I. Bd., S. 47, habe ich die Mittheilung gemacht, dass in den gelbsulzigen Infiltrationen sowohl als in Exsudaten der Brust- und Bauchhöhle stets Gallenfarbstoff in reichlichen Mengen zugegen ist, auch dann, wenn er sich sonst nirgends in den Körpergeweben findet; dass der Blutfarbstoff nahezu sein steter Begleiter ist, welcher in den Exsudaten abnimmt und oft ganz verschwindet, während der Gallenfarbstoff gleichzeitig in grossen Mengen auftritt. Diese Thatsachen führen zur Annahme, dass der Gallenfarbstoff in den Geweben und serösen Höhlen selbst aus dem Blutfarbstoffe hervorgeht. Auf Seite 67 der erwähnten Abhandlung bemerkte ich, dass der Gallenfarbstoff wahrscheinlich nicht in Form eines Salzes, sondern, wie Setchenow vermuthete, in Form einer Muttersubstanz in den Flüssigkeiten enthalten sei, aus welcher er nach dem in der Abhandlung angegebenen Verfahren leicht als solcher abgespalten werden kann. Es entsteht also nach dieser Vorstellung nicht der Gallenfarbstoff, sondern dessen Muttersubstanz direct aus dem Blutfarbstoff. Den in der angeführten Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen kann ich einige neue, dieselben ergänzende hinzufügen. Bei einem Schafe fand man im Herzbeutel eine grosse Menge eines eiterigen Exsudates; dasselbe enthielt zahllose Eiterkörperchen, keine rothen Blutkörperchen, es war frei von Blutfarbstoff und Gallenfarbstoff. Es ist dieses das erste und einzige der von mir bisher untersuchten Exsudate, in welchem ich keinen Gallenfarbstoff gefunden habe; bemerkenswerth ist, dass auch der Blutfarbstoff fehlte.

In dem Herzbeutel eines Pferdes wurde eine röthlichgelbe, trübe Flüssigkeit gefunden, welche nach der Herausnahme aus dem Cadaver gerann. Das specifische Gewicht derselben war 1·028, sie reagirte schwach alkalisch, enthielt Blutfarbstoff, viel Eiweiss und gab intensive Gmelin'sche Reaction; es ist somit der Gallenfarbstoff auch in Ergüssen des Herzbeutels aufgefunden worden.

Ein Pferd bekam in Folge eines Sturzes eine Geschwulst am rechten Vorderknie; die Geschwulst war bei der Aufnahme des Thieres in die Anstalt noch hart, nach einiger Zeit stellte sich Fluctuation ein. Die durch Punktion entleerte Flüssigkeit war lichtgelb gefärbt, getrübt und enthielt neben sehr vielen weissen Blutkörperchen, wenige rothe; die weissen Blutkörperchen waren mit dunklen Körnchen erfüllt, einige fielen durch ihre besonders starke Anfüllung mit denselben vor den übrigen auf. Diese Körnchen waren augenscheinlich Fettkörnchen, da sie bei Behandlung mit Alkohol und Damarlack verschwinden. Die Körperchen ballten sich zu Flocken, die sich in einer röthlichgelben Flüssigkeit befanden, welche abfiltrirt wurde; das Filtrat hatte das specifische Gewicht 1·020, es reagirte alkalisch, enthielt sehr viel Eiweiss, geringe Mengen von Blutfarbstoff und gab sehr schön Gmelin's Reaction, welche nach Brücke's Vorschrift vorgenommen worden war. Es enthielt also dieses entzündliche Exsudat neben Blutfarbstoff reichliche Mengen von Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz.

Aus der Brusthöhle eines Pferdes, welches keinen Icterus zeigte, wurde am 11. November 1886 eine bedeutende Menge eines pleuritischen Exsudates entleert; dasselbe war gelblichroth gefärbt, trüb, sein specifisches Gewicht war 1·022, es reagirte alkalisch und enthielt viel Eiweiss, viel Blutfarbstoff und reichliche Mengen von Gallenfarbstoff. Nach 11 Tagen, am 22. November 1886, wurde neuerdings Exsudat aus derselben Brusthälfte entleert; es war grünlichgelb, durchscheinend, hatte das specifische Gewicht 1·020, reagirte alkalisch und enthielt viel Eiweiss, keinen Blutfarbstoff und war sehr reich an Gallenfarbstoff. Bei den Pferden werden die pleuritischen Exsudate nie vollständig entfernt, nicht einmal so weit, dass das Niveau des Exsudates bis zur Punktionsöffnung sinkt; es ist also

nach der ersten Punktion viel von dem Exsudate in der Brusthöhle zurückgeblieben und die Punktionsöffnung fiel bei der folgenden Operation noch ganz in das Bereich desselben; da es Blutfarbstoff enthielt, so musste auch das später entleerte Exsudat Blutfarbstoff enthalten; er fehlte aber vollständig und muss daher aus dem Exsudate verschwunden sein. Es ist somit durch diese Beobachtung festgestellt, dass der Blutfarbstoff aus länger bestehenden Exsudaten vollständig verschwinden kann. Diese Beobachtung steht in Beziehung zu dem ebenfalls bei Pleuritis eines Pferdes erhaltenen und Seite 67 der wiederholt schon erwähnten Abhandlung mitgetheilten Befunde; während aber in dem eben beschriebenen Falle das erste Exsudat blutig war und in dem später entleerten kein Blutfarbstoff mehr enthalten war, ist in jenem Falle das zuerst entleerte Exsudat frei von Blutfarbstoff gewesen, während das später entleerte blutig war. Durch alle diese unter pathologischen Verhältnissen gemachten Beobachtungen wird es im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass aus dem Blutfarbstoffe der Gallenfarbstoff an der Stelle, wo er gefunden worden ist, auch hervorgegangen ist.

Endlich fand ich auch in der Literatur zufällig einen hieher gehörigen Fall. H. Quincke gibt an[1] (S. 137), dass er geringe Mengen von Gallenfarbstoff in der Ascitesflüssigkeit eines Herzkranken gefunden hat, der weder vor noch nach der Punktion eine Spur von Icterus der Haut oder Conjunctiven zeigte; auch der Urin war frei von Gallenfarbstoff, er enthielt nur Spuren von Urobilin; er glaubt, dass gerade der Zeitpunkt für die Punktion getroffen war, wo in Folge der Verengerung der feinsten Gallengänge durch Stauungshyperämie der Leber Gallenfarbstoff soeben in Lymphe und Blutserum übergetreten, aber noch nicht in die Gewebe abgelagert war (warum ist aber auch nach der Punktion, also nach diesem Zeitpunkte keine Spur von Icterus zu bemerken gewesen? Der Verf.).

Unter den mancherlei Fragen, die durch die angeführten Beobachtungen angeregt werden, tritt insbesondere die physiologische Frage hervor, ob überhaupt aus dem Blutfarbstoffe

---

[1] H. Quincke, Beiträge zur Lehre vom Icterus. Virchow's Arch. 95. Bd., S. 125.

Gallenfarbstoff entstehe. Ich versuchte es, die definitive Entscheidung derselben auf experimentellem Wege herbeizuführen. Bei den angeführten Beobachtungen ist Blut in das Gewebe, beziehungsweise in die grossen Lymphräume ausgetreten gewesen, und damit ist schon der erste Weg für das Experiment vorgezeichnet; es war zu untersuchen, welches Schicksal das in die normalen Gewebe eingeführte normale Blut desselben Thieres erleidet. In der Literatur finden sich schon Mittheilungen von solchen Experimenten, welche wesentlich durch die pathologisch-anatomischen Beobachtungen veranlasst worden sind, und zwar durch Virchow's bahnbrechende Abhandlung: „Die pathologischen Pigmente“ (I. Band seines Archivs). Virchow zeigte, dass aus dem Hämoglobin Pigment entsteht, welches diffus, körnig und krystallinisch, gelb, roth oder schwarz sein kann und sich sowohl innerhalb wie ausserhalb von Blutgefässen und Zellen, unabhängig von den letzteren bilden kann; dass das Verhalten der gelben und rothen Pigmente sowie der Krystalle zu concentrirten Mineralsäuren, also besonders zu concentrirter Salpetersäure dasselbe ist wie das des Gallenfarbstoffes, indem die Farbenveränderungen der Gmelin'schen Reaction auftréten und daher diese Pigmente als mit dem Gallenfarbstoffe nahezu identische Körper aufgefasst werden müssen und somit der Gallenfarbstoff aus dem Blutfarbstoff entstehe. Spät erst hat man es versucht, die Schlussfolgerungen Virchow's, welche aus zum grossen Theile bei pathologischen Processen und an Leichentheilen gemachten Beobachtungen gefolgert worden sind, experimentell zu prüfen. Der wichtigste aus den Beobachtungen von Virchow abgeleitete Schluss, dass der Gallenfarbstoff aus dem Blutfarbstoff entsteht, ist von keinem der Experimentatoren in Zweifel gezogen worden. Langhans berichtet im Jahre 1870 (Virchow's Archiv 49. Bd., S. 66) über Versuche, die er an Kaninchen, Meerschweinchen und Tauben angestellt hat, er brachte das aus der Ader gelassene oder durch Tödtung eines Thieres gewonnene Blut im geronnenen Zustande unter die Haut und verschloss die Wunde durch die Naht; das Thier wurde dann nach beliebiger Zeit getödtet und untersucht. Die Gewebe wurden ganz frisch mehrmals untersucht und zwar im Serum des eigenen Blutes des Thieres. Bei den Experimenten an

Säugethieren hat er gefunden, dass die rothen Blutkörperchen stets von contractilen Zellen (augenscheinlich Eiterkörperchen, der Verf.) aufgenommen werden und die von Virchow beschriebenen Metamorphosen zu Pigment eingehen, welches auch zu concentrirten Mineralsäuren das von Virchow beschriebene, also dem Bilirubin ähnliche Verhalten zeigt; die ausserhalb der Zellen vorkommenden Pigmentkörnchen waren früher ebenfalls in Zellen eingeschlossen, welche fettig degenerirt und zerfallen sind. Er leugnet daher für die Säugethiere die ebenfalls von Virchow beschriebene, ausserhalb und unabhängig von Zellen vor sich gehende Umwandlung des Blutfarbstoffes in Pigment; bei den Tauben jedoch beobachtet er selbst auch die ausserhalb, also unabhängig von Zellen vor sich gehende Bildung von Hämatoidinkrystallen. H. Cordua beschreibt Versuche,[1] die er an Hunden ausgeführt hat; bei einem Theile der Experimente wurde das Blut direct aus der Carotis des einen Hundes in die Bauchhöhle des anderen Hundes übergeleitet. Blutungen bis zu 95 pr. M. des gesammten Körpergewichtes wurden sehr gut vertragen. In den ersten sechs Tagen konnte er mit Hilfe eines Capillarröhrchens Proben aus der Bauchhöhle zur Untersuchung zu gewinnen, vom neunten Tage an war alles flüssige Blut verschwunden. Den Schlussfolgerungen von Langhans gegenüber hebt er hervor, dass er das ausserhalb contractiler Zellen vor sich gehende Zusammenballen der rothen Blutkörperchen und die von Zellen unabhängige Umwandlung in Pigment beobachtet hat, dass er ferner das Auslaugen rother Blutkörperchen innerhalb des lebenden Körpers beobachtet hat, welche Thatsache Langhans bezweifelt hatte. Wenn defibrinirtes Hundeblut in die Bauchhöhle gebracht wurde, so konnten nur während der ersten drei Tage Proben durch Capillarröhren gewonnen werden, das Blut wurde sehr rasch aufgesaugt. H. Quincke (l. c.) hat Hunden Blut (desselben oder eines anderen Hundes) sowohl direct aus der Carotis durch einen Kautschukschlauch und Stichcanüle in das Unterhautbindegewebe übergeführt oder defibrinirtes in dasselbe eingespritzt; constant fand die Bildung von

---

[1] H. Cordua, Über den Mechanismus der Resorption von Blutergüssen. Gekrönte Preisschrift. Universität Rostock 1877.

Gallenfarbstoff in den Blutextravasaten bei Hunden statt. Es fanden sich stets einige Quadratmillimeter bis einige Quadratcentimeter grosse Stellen im Bindegewebe, welche durch Gallenfarbstoff (der Farbstoff gab die Gmelin'sche Reaction) gelb gefärbt waren; diese Stellen fanden sich nach acht Tagen bis zum 11. Monat (vielleicht noch länger). Ausser diesen gelben Flecken finden sich später auch bräunliche, welche Eisenreaction geben und allmählig in die gelben übergingen, die keine Eisenreaction gaben. Er sieht es als zweifelhaft an ob der Gallenfarbstoff innerhalb oder ausserhalb von Zellen entsteht, hält aber die Entstehung des bräunlichen Farbstoffes jedenfalls als von der Thätigkeit der Zellen abhängig.

Hammarten[1] fand, dass im Pferdeblut Gallenfarbstoff enthalten sei, ein Fund, welcher von Setchenow[2] bestätigt worden ist. Ich habe auch bei anderen Thieren (Rind, Hund) im Blute den Gallenfarbstoff nachweisen können. Trotzdem jetzt durch diese Thatsachen die Ableitung von sicheren Schlüssen aus den erwähnten Experimenten anscheinend erschwert ist, da man nicht mehr wie die früheren Untersucher und Experimentatoren von der Voraussetzung ausgehen kann, dass das Blut frei von Gallenfarbstoff sei, so entschloss ich mich dennoch neuerdings Versuche auf diesem Gebiete auszuführen. Da das Hämoglobin eines Blutes, welches in Glasröhren eingeschmolzen ist, also keinen Contact mit der atmosphärischen Luft hat, vollständig unverändert bleibt, so können die in den Körpergeweben beobachteten Veränderungen nur durch deren Vermittlung hervorgebracht werden; hiebei muss jedoch nicht angenommen werden, dass durch die unmittelbare Thätigkeit der lebenden Zellen der Gewebe, indem dieselben die Substanzen in ihren Leib aufnehmen u. s. w., die Umwandlungen bewirkt werden, es können recht gut die Substanzen auch ausserhalb der Zellleiber, in den Gewebslücken die Umwandlungen eingehen, da sie sich daselbst noch immer unter ganz anderen Bedingungen befinden als im zugeschmolzenen Glasrohre. Damit also die Veränderungen eintreten können, ist die Berührung mit den Geweben nothwendig und diese wird um so besser stattfinden je gleichmässiger das Blut in

[1] Jahresber. der Thierchemie, VIII, 1878.

[2] Mém. de l'acad. imp. sc. St. Pétersbourg, XXVI, 7. sér., Nr. 13.

die Gewebe vertheilt ist; es müssen daher grössere Ansammlungen von Blut vermieden werden, wesshalb ich nicht die Methode Cordua's befolgte, welcher grosse Blutungen in die serösen Höhlen injicirte, sondern ich wählte, wie Quincke, die Einführung des Blutes in das Unterhautbindegewebe. Sollen die Beobachtungen die Grundlage für physiologische Schlüsse sein, so musste jede pathologische Erscheinung, also vor allem jede Entzündungserscheinung vermieden werden; in den von Langhans ausgeführten Untersuchungen, waren diese Bedingungen nicht erfüllt, einerseits war das unter die Haut mittelst eines Schnittes gebrachte Blut geronnen, also nicht mehr unverändert, anderseits waren Entzündungserscheinungen da, da die Anhäufung der contractilen Zellen, also der Eiterzellen in den Gewebslücken kein physiologischer Zustand ist. Desshalb injicirte ich wie Quincke das Blut durch eine Canüle in das subcutane Bindegewebe mit Vermeidung aller Umstände, die irgendwie eine Entzündung herbeiführen können. Wenn das unveränderte Blut in den möglichst unveränderten Gewebslücken enthalten ist, so befindet es sich ja unter Verhältnissen, die den gewöhnlichen physiologischen Verhältnissen sehr ähnlich sind; das Blut ist in den Geweben in den Capillargefässen nur durch deren dünne Wandungen von den Gewebslücken geschieden, in unserem Falle befindet sich das Blut in diesen Gewebslücken selbst, es ist in denselben gleichsam festgehalten; während im kreisenden Blute fortwährend durch neu hinzukommende junge Blutelemente die Zusammensetzung und das Aussehen des Blutes unverändert erhalten wird, ist dieses bei dem in den Gewebslücken befindlichen Blute nicht der Fall, das Bild des sich verändernden Blutes wird nicht getrübt und verwirrt durch das Hinzutreten neuer, junger Elemente. Da die Aufsaugung, die Entfernung der Zerfallsproducte aus den Geweben eine viel langsamere ist als die aus dem kreisenden Blute, so konnte man erwarten, dass es unter den angeführten Bedingungen möglich ist, genau und vollständig die Veränderungen des Blutes, beziehungsweise der Elemente desselben zu erforschen. Wie weit die Ähnlichkeit der in den Experimenten gegebenen Bedingungen mit den normalen geht, ob also nicht etwa ein besonderer Einfluss der Capillarwände oder der directen Berührung mit den lebenden Gewebs-

zellen vorhanden ist, musste sich bei den geeigneten Untersuchungen selbst herausstellen. Als Experimentalthiere wählte ich Pferde; nicht allein desshalb, weil der grösste Theil meiner Untersuchungen über die Gegenwart des Gallenfarbstoffes in Exsudaten und Transsudaten (l. c.) bei diesen Thieren ausgeführt worden ist, sondern es bieten die physiologischen Eigenschaften des Pferdeblutes, besonders die langsame Gerinnung desselben so grosse Vortheile bei den auszuführenden Operationen und Untersuchungen, dass ich mich nicht dadurch abhalten liess, dass gerade im Pferdeblute normaler Weise schon Gallenfarbstoff zugegen ist, ich kann ja hinzufügen, dass auch im normalen Blute der anderen Thiere Gallenfarbstoff enthalten ist; auch der Nachtheil der natürlicherweise beschränkten Zahl von Versuchen wird durch die Exactheit aufgewogen, mit welcher das einzelne Experiment durchgeführt werden kann. An drei Pferden wurden die Versuche durchgeführt; Prof. Dr. J. Bayer hatte auf seiner Klinik in meiner Gegenwart die nothwendigen Operationen selbst ausgeführt, wofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank abstatte. Die Thiere sind vor und nach der Operation sehr genau beobachtet und überwacht worden.[1]

I. Versuch.

Zu diesem Versuche ist ein schon durch längere Zeit im Institute beobachtetes, ungefähr neun Jahre altes Pferd verwendet worden, welches zu anatomischen Zwecken angekauft worden war. Durch drei Tage wurde das Thier vor dem Beginne des Versuches genau beobachtet; die Zahlen der Pulse und Athemzüge, die Temperatur zeigten die regelmässigen physiologischen Tagesschwankungen, durch die Percussion und Auscultation wurden stets normale Befunde erhalten, überhaupt waren an dem Thiere keine abnormen Erscheinungen zu bemerken. Am 9. Jänner 1887, 9 Uhr Vormittags, wurde dem Pferde durch Aderlass ungefähr ein Liter Blut aus der rechten *V. jugularis* entnommen und in einem Becherglase aufgefangen. Ein Troicart wurde dem Thiere in der Schultergegend vor

[1] Herr stud. vet. H. Dexler hat die Überwachung und Beobachtung der Thiere sehr sorgsam ausgeführt.

der Schultergräte, dieser parallel in das subcutane Bindegewebe eingestossen und durch die Canüle mittelst einer Spritze das vollständig flüssige, ungeronnene und unveränderte Blut in das Unterhautzellgewebe langsam eingetrieben. Die benützten Gefässe, Instrumente u. s. w. waren sorgfältigst gereinigt und desinficirt, damit jede Infection möglichst hintangehalten wurde. Nach der Entfernung der Canüle comprimirte man den Stichcanal mit der Hand durch einige Zeit, niemals kam Blut an der Einstichsstelle zum Vorschein; schliesslich wurde letztere mit Jodoform bestaubt. Es ist nie eine Reaction aufgetreten, nach einigen Tagen schon konnte die Einstichsstelle nicht mehr erkannt werden. Auf der rechten Seite wurde dem Pferde $^1/_4$ Liter Blut injicirt, welches die Haut in der Gestalt einer Geschwulst hervorwölbte. Diese nahm ihren Anfang 28 *cm* oberhalb des Buggelenkes (Schultergelenkes) und hatte einen runden centralen Theil, von welchem nach oben zwei und nach unten fünf Fortsätze ausliefen; der längste Durchmesser verlief parallel dem vorderen Schulterblattrande, er hatte die Länge von 12·5 *cm*, an der breitesten Stelle war der Querdurchmesser 7·8 *cm* lang, die höchste Stelle der Geschwulst überragte das Niveau der nächsten Umgebung um 1·3 *cm*. Die Ausläufer waren 4—5 *cm* lang und 1 *cm* breit und erhoben sich um 0·4 *cm* über das Niveau der Umgebung. Linkerseits begann die Geschwulst 20 *cm* oberhalb des Buggelenkes, der Längsdurchmesser derselben verlief vertical und hatte eine Länge von 16·5 *cm*, die Breite derselben betrug 8 *cm* und der höchste Punkt überragte um 2·4 *cm* das Niveau der Umgebung. Von einem grösseren, ovalen mittleren Theile lief ein Ausläufer nach abwärts, der sich gabelig theilte, 7·5 *cm* lang 1 *cm* breit war und die Umgebung um 0·3 *cm* überragte, nach aufwärts erstreckte sich ein 2 *cm* langer und 1 *cm* breiter Ausläufer. Unmittelbar nach der Operation war das Thier an der Stelle der Geschwülste ganz wenig empfindlich, die Empfindlichkeit verlor sich nach einigen Stunden, sie ist leicht erklärlich durch Dehnung einzelner Nervenfasern; die Geschwülste selbst waren anfangs von der Umgebung scharf abgegrenzt, zeigten niemals eine höhere Temperatur, überhaupt keine Entzündungserscheinung. Von dem frisch der Vene entnommenen Blute wurde ein Theil sofort auf Gallenfarbstoff nach der in der

erwähnten Abhandlung (l. c.) angegebenen Methode untersucht und es fand sich wie immer im Pferdeblut thatsächlich Gallenfarbstoff vor. Am ersten Tage nach der Operation war die Abgrenzung der Tumoren gegen die Umgebung nicht mehr scharf, sondern sie verlief schon allmählig in dieselbe; die rechte Geschwulst überragte die Umgebung nur mehr um $0 \cdot 6\,cm$, so dass also ihre Höhe auf die Hälfte gesunken ist, und die linke nur mehr um $1 \cdot 7\,cm$; die grössere Empfindlichkeit der Tumoren war vollständig verschwunden. Am zweiten Tage sind die Geschwülste schon sehr flach geworden, die Ausläufer waren nahezu verschwunden; am fünften Tage sind auch die Geschwülste selbst vollständig verschwunden, es ist keine Reaction eingetreten. Das Allgemeinbefinden des Thieres war während der ganzen Zei ein sehr gutes, die Zahl der Pulse, der Athemzüge nnd die Temperatur hatten die normale Grösse und zeigten die regelmässigen physiologischen Schwankungen gerade so wie vor der Operation, auch im Übrigen zeigte das Thier keine abnormen Erscheinungen, nie wurde eine gelbliche Färbung der Schleimhäute oder der pigmentlosen Stellen bemerkt. Am sechsten Tage nach der Operation wurde das Pferd geknickt. Ich kann also von dem Versuche aussagen, dass er den früher aufgestellten Bedingungen vollständig entsprochen hat, das normale Blut desselben Thieres verweilte während der ganzen Versuchsdauer in den normalen Gewebslücken, ohne irgend eine pathologische Erscheinung, also ohne eine locale Entzündungserscheinung hervorzurufen; die Geschwülste haben vom Momente ihrer Entstehung an stetig an Umfang abgenommen, so dass nie eine Transsudation in die Gewebslücken stattgefunden hat. Nach der Tödtung des Pferdes wurde sofort an der Injectionsstelle die Haut mit dem Unterhautbindegewebe und den oberen Schichten der Musculatur in einem grösseren Umkreise herausgenommen, als die Infiltration mit dem injicirten Blut reichte, so dass ringsum noch unverändertes Gewebe herausgenommen wurde, in dessen Lücken kein Blut u. s. w. enthalten war. Bei der näheren Untersuchung zeigte es sich, dass das subcutane Bindegewebe noch von flüssigem, anscheinend ganz normalem Blute durchsetzt war, trotzdem man äusserlich keine Geschwulst mehr wahrnehmen konnte; dieses vom Blute durchtränkte Gewebe lag beiderseits

der Schultergräte, dieser parallel in das subcutane Bindegewebe eingestossen und durch die Canüle mittelst einer Spritze das vollständig flüssige, ungeronnene und unveränderte Blut in das Unterhautzellgewebe langsam eingetrieben. Die benützten Gefässe, Instrumente u. s. w. waren sorgfältigst gereinigt und desinficirt, damit jede Infection möglichst hintangehalten wurde. Nach der Entfernung der Canüle comprimirte man den Stichcanal mit der Hand durch einige Zeit, niemals kam Blut an der Einstichsstelle zum Vorschein; schliesslich wurde letztere mit Jodoform bestaubt. Es ist nie eine Reaction aufgetreten, nach einigen Tagen schon konnte die Einstichsstelle nicht mehr erkannt werden. Auf der rechten Seite wurde dem Pferde $^1/_4$ Liter Blut injicirt, welches die Haut in der Gestalt einer Geschwulst hervorwölbte. Diese nahm ihren Anfang 28 *cm* oberhalb des Buggelenkes (Schultergelenkes) und hatte einen runden centralen Theil, von welchem nach oben zwei und nach unten fünf Fortsätze ausliefen; der längste Durchmesser verlief parallel dem vorderen Schulterblattrande, er hatte die Länge von 12·5 *cm*, an der breitesten Stelle war der Querdurchmesser 7·8 *cm* lang, die höchste Stelle der Geschwulst überragte das Niveau der nächsten Umgebung um 1·3 *cm*. Die Ausläufer waren 4—5 *cm* lang und 1 *cm* breit und erhoben sich um 0·4 *cm* über das Niveau der Umgebung. Linkerseits begann die Geschwulst 20 *cm* oberhalb des Buggelenkes, der Längsdurchmesser derselben verlief vertical und hatte eine Länge von 16·5 *cm*, die Breite derselben betrug 8 *cm* und der höchste Punkt überragte um 2·4 *cm* das Niveau der Umgebung. Von einem grösseren, ovalen mittleren Theile lief ein Ausläufer nach abwärts, der sich gabelig theilte, 7·5 *cm* lang 1 *cm* breit war und die Umgebung um 0·3 *cm* überragte, nach aufwärts erstreckte sich ein 2 *cm* langer und 1 *cm* breiter Ausläufer. Unmittelbar nach der Operation war das Thier an der Stelle der Geschwülste ganz wenig empfindlich, die Empfindlichkeit verlor sich nach einigen Stunden, sie ist leicht erklärlich durch Dehnung einzelner Nervenfasern; die Geschwülste selbst waren anfangs von der Umgebung scharf abgegrenzt, zeigten niemals eine höhere Temperatur, überhaupt keine Entzündungserscheinung. Von dem frisch der Vene entnommenen Blute wurde ein Theil sofort auf Gallenfarbstoff nach der in der

erwähnten Abhandlung (l. c.) angegebenen Methode untersucht und es fand sich wie immer im Pferdeblut thatsächlich Gallenfarbstoff vor. Am ersten Tage nach der Operation war die Abgrenzung der Tumoren gegen die Umgebung nicht mehr scharf, sondern sie verlief schon allmählig in dieselbe; die rechte Geschwulst überragte die Umgebung nur mehr um $0 \cdot 6\,cm$, so dass also ihre Höhe auf die Hälfte gesunken ist, und die linke nur mehr um $1 \cdot 7\,cm$; die grössere Empfindlichkeit der Tumoren war vollständig verschwunden. Am zweiten Tage sind die Geschwülste schon sehr flach geworden, die Ausläufer waren nahezu verschwunden; am fünften Tage sind auch die Geschwülste selbst vollständig verschwunden, es ist keine Reaction eingetreten. Das Allgemeinbefinden des Thieres war während der ganzen Zei ein sehr gutes, die Zahl der Pulse, der Athemzüge nnd die Temperatur hatten die normale Grösse und zeigten die regelmässigen physiologischen Schwankungen gerade so wie vor der Operation, auch im Übrigen zeigte das Thier keine abnormen Erscheinungen, nie wurde eine gelbliche Färbung der Schleimhäute oder der pigmentlosen Stellen bemerkt. Am sechsten Tage nach der Operation wurde das Pferd geknickt. Ich kann also von dem Versuche aussagen, dass er den früher aufgestellten Bedingungen vollständig entsprochen hat, das normale Blut desselben Thieres verweilte während der ganzen Versuchsdauer in den normalen Gewebslücken, ohne irgend eine pathologische Erscheinung, also ohne eine locale Entzündungserscheinung hervorzurufen; die Geschwülste haben vom Momente ihrer Entstehung an stetig an Umfang abgenommen, so dass nie eine Transsudation in die Gewebslücken stattgefunden hat. Nach der Tödtung des Pferdes wurde sofort an der Injectionsstelle die Haut mit dem Unterhautbindegewebe und den oberen Schichten der Musculatur in einem grösseren Umkreise herausgenommen, als die Infiltration mit dem injicirten Blut reichte, so dass ringsum noch unverändertes Gewebe herausgenommen wurde, in dessen Lücken kein Blut u. s. w. enthalten war. Bei der näheren Untersuchung zeigte es sich, dass das subcutane Bindegewebe noch von flüssigem, anscheinend ganz normalem Blute durchsetzt war, trotzdem man äusserlich keine Geschwulst mehr wahrnehmen konnte; dieses vom Blute durchtränkte Gewebe lag beiderseits

vor der Schultergräte auf dem M. cucullaris unter dem Hautmuskel; bei dem Einschneiden in dasselbe floss vollkommen flüssiges Blut aus, welches von beiden Seiten gesondert aufgefangen und untersucht wurde. Es ist die mikroskopische Untersuchung, sowie die auf Gallenfarbstoff und auf Gallensäuren ausgeführt worden; von den Resultaten der letzteren werden wir später sprechen. Sowohl das vom Blute durchtränkte Gewebe als das in demselben enthaltene Blut enthielt Gallenfarbstoff; ich begnügte mich aber nicht mit der Untersuchung dieser Theile, es wurde auch das normale Zellgewebe, welches zunächst das durchtränkte umgab, untersucht; ferner das Unterhautzellgewebe an den verschiedensten Stellen der vorderen und hinteren Extremitäten und des Rumpfes, ferner das Gekröse und diejenigen Gewebe, welche die Lieblingssitze der sogenannten gelbsulzigen Infiltrationen sind, und nirgends fand sich Gallenfarbstoff, dieser war nur in dem injicirten Blute und dem von demselben durchtränkten Gewebe enthalten. Das Blut wurde frisch, ohne jeden Zusatz mikroskopisch untersucht, ebenso die Gewebe, die aber ausser im frischen Zustande ohne Zusatz auch in $^1/_2\%$ Kochsalzlösung oder im Glycerin untersucht wurden. Ich stellte von den Geweben auch Dauerpräparate her, indem ich Präparate in Glycerin oder nach dem Trocknen in Canadabalsam einschloss; die Alkoholbehandlung konnte desshalb nicht durchgeführt werden, weil durch den Alkohol die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes zerstört und der Gallenfarbstoff in den Alkohol übergeht, wie aus der in der angeführten Abhandlung (l. c.) befolgten Darstellungsweise des Bilirubins aus den Exsudaten u. s. w. folgt; die Beschreibung des bei den Dauerpräparaten erhaltenen Befundes soll für später erspart bleiben, wenn wir auch die Präparate der beiden übrigen Versuche besprechen werden.

Das die Gewebe durchtränkende Blut war vollkommen flüssig, nirgends waren Gerinsel zu finden; es enthielt vollständig intacte, unveränderte rothe Blutkörperchen; es war keine grössere Menge weisser Blutkörperchen (contractiler Zellen) vorhanden, im Gegentheile schien die Zahl derselben vermindert gewesen zu sein, da man Mühe hatte überhaupt welche zu sehen. Bei der mikroskopischen Untersuchung der durchtränkten frischen Gewebe waren keine contractilen Zellen in

denselben zu finden; die dieselben constituirenden Elemente waren vollständig normal; also auch die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass die normalen Gewebe gegen die Anwesenheit von normalem Blute in deren Lücken mit keinerlei Entzündungserscheinungen reagirt haben. Zwischen den Bindegewebsfasern fanden sich Schollen, gebildet von rothen Blutkörperchen und noch vollständig blutroth gefärbt; diese Blutkörperchen waren aber schon in kleine Kügelchen zerfallen, deren Durchmesser nur $^1/_5$ bis $^1/_4$mal so gross war als der der ganzen Blutkörperchen (nach Schätzung) und ihre Farbe war noch die des unveränderten Blutfarbstoffes. Diese Schollen bildeten gleichsam Nester in den Geweben, welche bald vielgestaltig und gross waren, bald rund und klein. Ferner fanden sich Schollen, die genau so wie die eben beschriebenen gebaut waren, aber nur in der Mitte oder an einer Seite die unveränderte Blutfarbe zeigten, welche gegen die Pheripherie durch ein sehr feuriges Dunkelorange in ein intensives, glänzendes Gelb überging; die Intensität des neuen gelben Farbstoffes war bedeutend grösser als die des noch unveränderten rothen Blutfarbstoffes. Ausser diesen konnten Schollen gefunden werden, die nur mehr intensiv orange und gelb gefärbt waren und nirgends mehr die Farbe des unveränderten Blutfarbstoffes zeigten; endlich fand man Schollen, die nur mehr sehr intensive gelbe Färbung besassen. Diese geiben Massen waren ebenfalls noch aus kleinen, gelben Kügelchen zusammengesetzt, die ebenso gross waren als die, welche die Schollen mit noch unverändertem Blutfarbstoff bildeten. Sämmtliche eben beschriebenen Schollen, die rothen wie die gelben, lagen ausserhalb der Gewebszellen, zwischen diesen, oft den einzelnen anklebend. Der Blutfarbstoff war in diesen Fällen stets in den unveränderten Blutkörperchen oder in den Schollen, nie in der Zwischenflüssigkeit; Blutkörperchenschatten (Oicoide, Stromata) wurden nicht beobachtet.

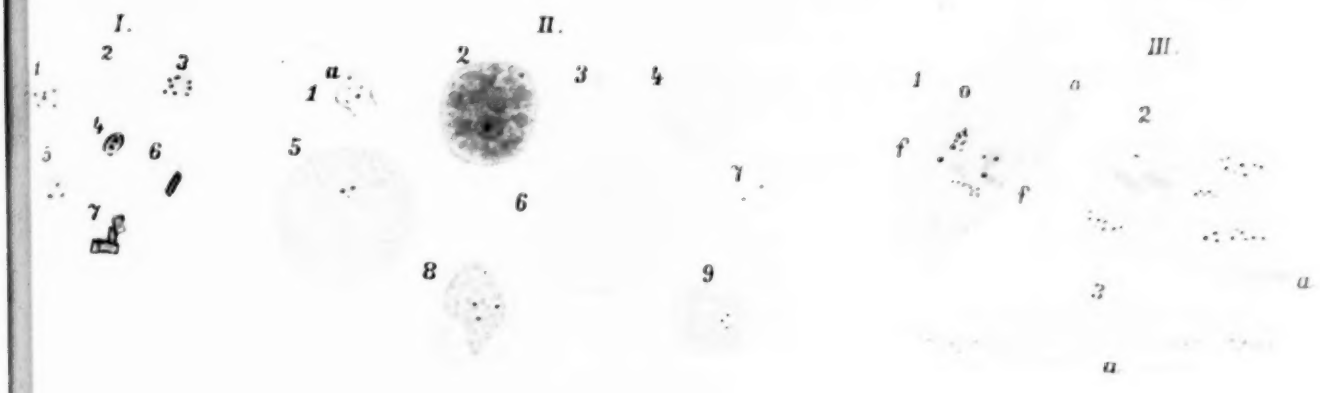
In seltenen Fällen fand ich auch Theile frischen Gewebes, welche von gelöstem Hämoglobin durchtränkt waren; an einzelnen Stellen eines solchen Gewebes war die ursprüngliche Farbe des Blutfarbstoffes noch vollständig erhalten, sie ging gegen andere Stellen in Orange und dieses endlich in reines Gelb über und gleichzeitig mit dem Übergange nahm der Glanz und die Inten-

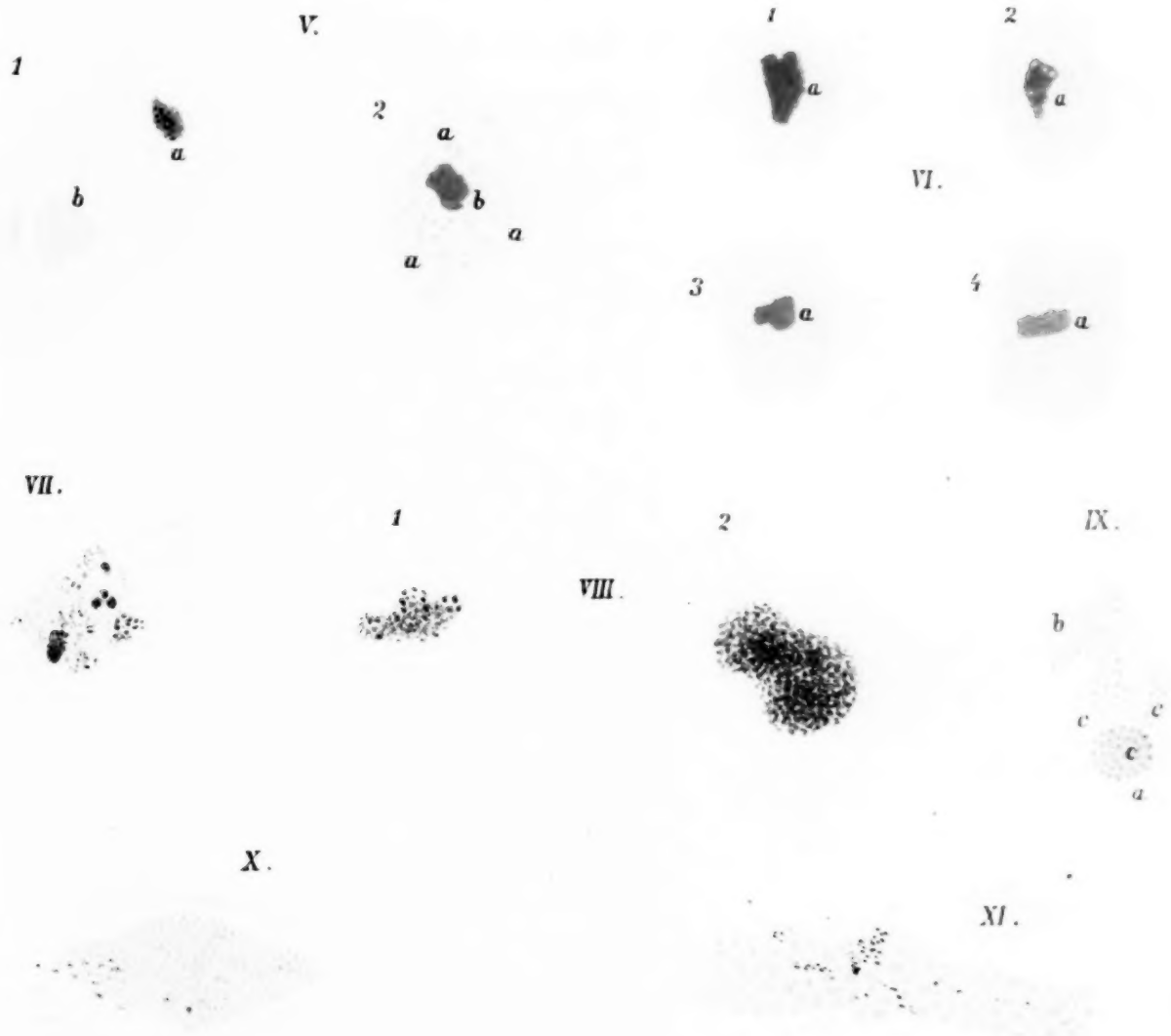
sität der Färbung bedeutend zu. Ich muss jedoch bemerken, dass ich nicht im Stande bin anzugeben, ob diese Lösung des Blutfarbstoffes in der tränkenden Flüssigkeit schon im Thierkörper vorhanden war, oder erst ausserhalb desselben entstanden ist. Ich habe selten und nur im Anfange der Untersuchungen diese Beobachtungen gemacht; wenn man nun bedenkt, dass bei jedem Präparate vom Deckglasrande aus allmählig eine Lösung des Farbstoffes und eine Ausscheidung von Hämoglobinkrystallen stattfindet, so ist es leicht denkbar, dass erst ausserhalb des Körpers die Lösung des Blutfarbstoffes im Blutplasma stattgefunden hat.

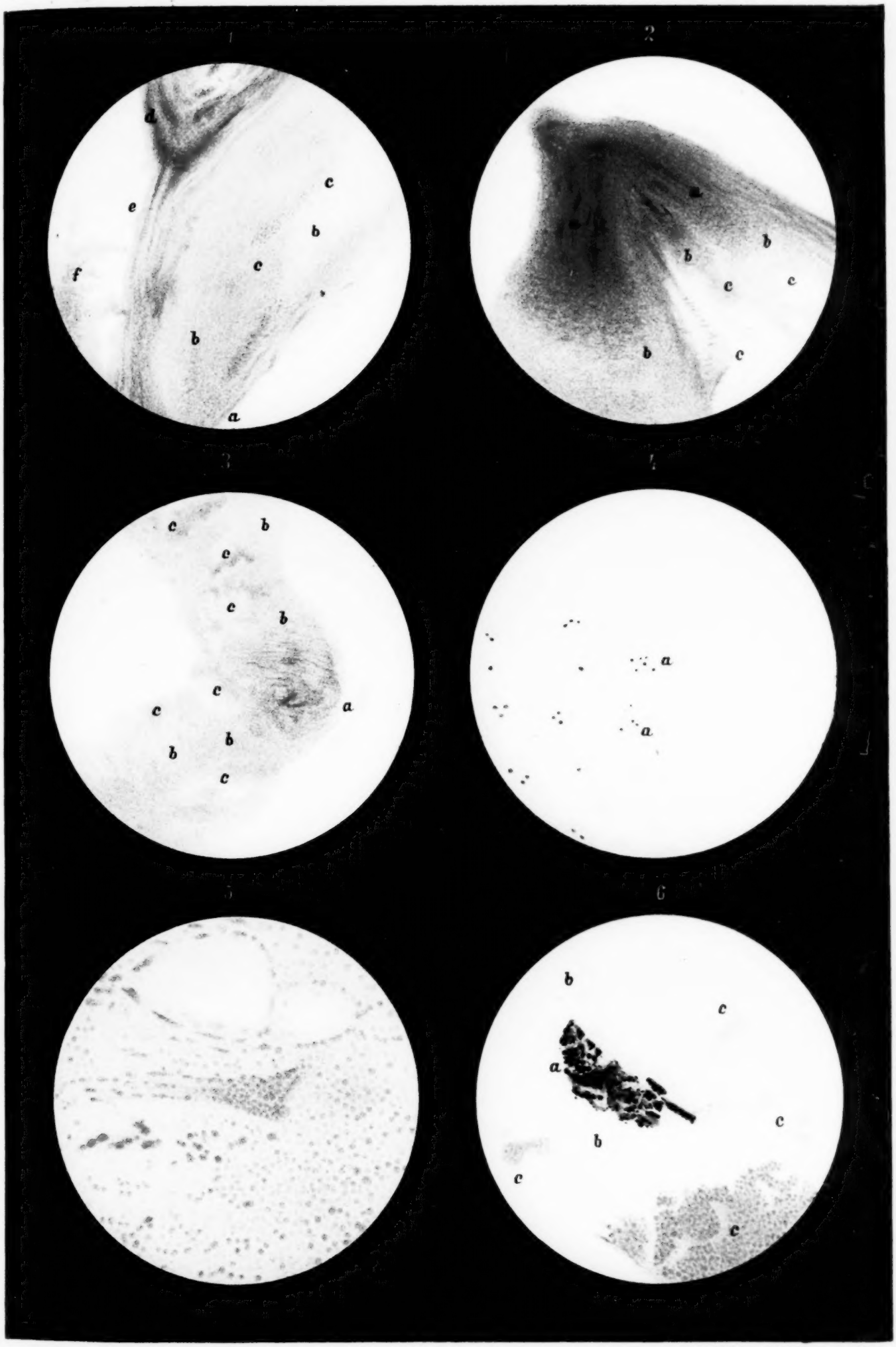
Die beschriebenen orange- und gelbgefärbten Schollen fanden sich nicht an jeder Stelle der durchtränkten Gewebe; makroskopisch sehen die Gewebe allerdings so aus, als wären überhaupt keine Veränderungen in dem dieselben durchtränkenden Blute zu bemerken; wenn man jedoch frische Schnittflächen spiegeln liess, so konnte man bei guter Beleuchtung allenthalben im Gewebe zerstreute, bis stecknadelkopfgrosse, dunkelröthlichgelb schimmernde Stellen, Nester bemerken, in welchen sich bei der mikroskopischen Untersuchung die erwähnten Schollen zeigten. Die orang- und gelbgefärbten Schollen gaben unten dem Mikroskope mit rother, rauchender Salpetersäure sehr intensiv die Gmelin'sche Reaction; die intensiv orange- oder gelbgefärbten, glänzenden Schollen werden nacheinander dunkelschwarzgrün, dunkelschwarzblau, dann rothbraun und endlich wieder heller braun, sie enthalten somit Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz.

II. Versuch.

Im Serum, also im Plasma des Pferdeblutes ist von Hammarsten der Gallenfarbstoff aufgefunden worden. Beim Pferde ist es sehr leicht, die Körperchen vom Plasma zu trennen; man fängt das Blut in dünnem Strahl in durch Schnee oder Eis gekühlten, engen (Durchmesser 1 bis 2 *cm*), hohen Glascylindern auf und nach mehreren Stunden schon befindet sich über den Blutkörperchen eine bedeutende Schichte des Plasmas. Dieses gelbgefärbte Plasma gibt mittelst des für die Exsudate und Transsudate (l. c.) angegebenen Verfahrens, im frischen Zustande


I.
II.
III.
IV.


V.
VI.
VII.
VIII.
IX.
X.
XI.



Lith. Anst.v. Th. Bannwarth, Wien.

untersucht, sehr schön Gmelin's Gallenfarbstoffreaction, so dass sich schon im normalen Plasma eine bedeutende Menge der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes findet, während ich früher, so lange ich nur durch indirecte Methoden den Gallenfarbstoff aufsuchte, nur geringe Mengen desselben im Blute vermuthete; die Reaction ist jedoch nicht so intensiv beim Blutplasma als bei den Exsudaten und Transsudaten. Aber auch in der Blutkörperchenmasse kann mit der für die Blutuntersuchung angegebenen Methode Gallenfarbstoff nachgewiesen werden. Diese bedeutende Menge der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes im Plasma des Pferdeblutes vor Allem veranlasste mich, das Schicksal der beiden von einander getrennten, in das Unterhautbindegewebe gebrachten physiologischen Bestandtheile des Blutes zu verfolgen.

Eine 22 Jahre alte, 155 *cm* hohe Stute, welche für anatomische Zwecke angekauft worden war, wurde vor dem Versuche schon durch drei Tage genau beobachtet. Die Zahlen der Pulse und der Respirationen, die Temperatur hatten die normale Grösse und zeigten die normalen Tagesschwankungen; durch die Percussion konnte ein Emphysem nachgewiesen werden, welches aber bei dem Thiere keine pathologischen Erscheinungen veranlasste. Am 17. Jänner 1887 wurde dem Pferde aus der V. jugul. dextr. durch einen Aderlass Blut entnommen und dieses in engen, hohen, in einem Gemische von Eis und Schnee steckenden Glascylindern aufgefangen und an einem kühlen Orte ruhig stehen gelassen; es sonderte sich sehr schön das gelbe Plasma von den Blutkörperchen, in beiden konnte Gallenfarbstoff nachgewiesen werden. Am 18. Jänner wurde $^1/_4\,l$ von der Blutkörpermasse rechterseits und $^1/_4\,l$ des Plasmas linkerseits vor der Schultergräte durch eine Troikercanüle in das Unterhautzellgewebe eingespritzt; die Einstichsöffnungen befanden sich im Halbirungspunkte des vorderen Schulterblattrandes. Rechts entstand unmittelbar nach der Einspritzung eine Geschwulst, welche nahezu kreisrund war und sich nur wenig von der Umgebung abgrenzte, sie hatte einen Durchmesser von 7 *cm* und erhob sich um ungefähr 2 *cm* über die Umgebung; links war die Schwellung oval und von der Umgebung nur undeutlich abgegrenzt. Am 29. Jänner (nach 12 Tagen also) wurde aus dem todten Thiere sofort an den Injectionsstellen die Haut mit dem Unterhautbinde-

gewebe und den darunter liegenden Muskeln herausgenommen; das Thier war während der Versuchsdauer gesund, es hatte zuerst einen leichten Kolikanfall überstanden, nur in den letzten Tagen wurde es von einem sehr schweren Kolikanfall heimgesucht. Von dem Momente der Bildung der Geschwülste an fand keine Vergrösserung, sondern eine rasche, stetige Abnahme statt, so dass nach einigen Tagen schon keine Geschwulst mehr wahrgenommen werden konnte; während der ganzen Beobachtungsdauer war keine Spur einer icterischen Färbung nachzuweisen.

Die Einspritzung hat beiderseits in das Bindegewebe zwischen dem Hautmuskel und dem M. cucullaris stattgefunden; auf der rechten Seite, in welche die Blutkörperchen injicirt worden waren, war das Bindegewebe an der Injectionsstelle noch blutig infiltrirt, gelbroth und 9 *mm* dick; auf der linken Seite, wo das Plasma eingespritzt worden ist, konnte man den Ort der Injection an einer nur schwachen Röthung erkennen, es ist daselbst das Gewebe zwischen den beiden Muskellagen nur 1 *mm* dick, die Gewebselemente sind vollständig normal und zwischen ihnen finden sich keinerlei abnorme Einlagerungen, nur die Capillaren und Venen sind daselbst mit Blut gefüllt, wodurch die schwache Röthung veranlasst wurde, im Gewebe kann kein Gallenfarbstoff nachgewiesen werden. Es ist also das Plasma sehr rasch und vollständig resorbirt worden, ohne dass Spuren zurückgeblieben sind; das von dem gallenfarbstoffreichen Plasma durchtränkte Gewebe hat den Gallenfarbstoff nicht zurückgehalten. Die Blutkörperchen jedoch sind im Gewebe zum grossen Theile zurückgeblieben und haben einen eigenthümlichen Umwandlungsprocess durchgemacht, der in diesem Versuche der längeren Dauer wegen (12 Tage gegen 6 Tage des ersten Versuches) schon sehr weit fortgeschritten war; während das das Gewebe durchtränkende Blut im ersten Versuche ganz normales Aussehen und Farbe noch hatte, so war bei diesem Versuche dasselbe in seiner ganzen Masse schon gelbroth gefärbt und man hatte Mühe Stellen zu finden, an denen sich noch ganz unverändertes Blut fand. Bei der mikroskopischen Untersuchung des frischen Gewebes fanden sich noch zahlreiche unveränderte rothe Blutkörperchen, ferner dieselben orangefärbigen und gelben Schollen

wie bei dem ersten Versuche, nur waren sie in grosser Menge überall zugegen, so dass der mikroskopische Befund ganz derselbe war wie bei dem ersten Versuche, es war also auch hier der Farbstoff der rothen Blutkörperchen unter Bildung von Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz zerlegt worden.

III. Versuch.

In den beiden ersten Versuchen ist das Schicksal, welches die rothen Blutkörperchen in den Gewebslücken erleiden, klargelegt worden; sehr auffällig ist die Beobachtung, dass die verschiedenen rothen Blutkörperchen die Umwandlung zu so verschiedenen Zeiten erleiden, während die einen schon nach dem sechsten Tage und wahrscheinlich noch früher vollständig umgewandelt sind, findet man andere noch nach dem zwölften Tage vollständig unverändert. Den Grund dieser Erscheinung kann man entweder ausserhalb der Blutkörperchen in der Localität suchen, z. B. darin, dass die einen den Gefässen näher liegen als andere u. s. w., oder aber in den Blutkörperchen selbst, z. B. darin, dass die einen älter sind als die anderen. Zur Entscheidung dieser Frage machte ich den einen der beiden Factoren, das injicirte Materiale gleichartig, indem ich die Krystalle von rein dargestelltem Hämoglobin zur Injection verwendete; ist der Grund der zeitlichen Verschiedenheit der Umwandlung in der Localität gelegen, so muss auch in diesem Versuche, wenn eine Umwandlung des reinen Blutfarbstoffes überhaupt stattfindet, diese an einzelnen Stellen früher eintreten als an anderen. Gleichzeitig hatte dieses Experiment noch einen anderen Zweck; bei den vorhergehenden Versuchen habe ich erwähnt, dass nicht nur im Plasma, sondern auch in der von demselben getrennten Blutkörperchenmasse Gallenfarbstoff nachgewiesen werden konnte, so dass also auch bei dem zweiten Versuche, wenn auch ringsum das injicirte Gewebe kein Gallenfarbstoff vorhanden ist und wenn auch durch keine Transsudation Gallenfarbstoff zum eingespritzten Blut hinzugekommen ist, dieser schon mit den Blutkörperchen injicirt worden ist. Man könnte sich vorstellen, dass der Blutfarbstoff gelöst und der mitinjicirte Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz zurückbleibt; allerdings spricht gegen diese Auffassung die grosse Masse des Gallenfarbstoffes,

die im zweiten Versuche nach der Injection gefunden worden ist, die gewiss nicht vorher in den Blutkörperchen enthalten war. Wenn also reine, von Gallenfarbstoff vollständig freie Hömoglobinkrystalle eingespritzt worden sind und wenn glücklicherweise keine Reactionserscheinungen von Seite des Gewebes eintreten, so dass das Hämoglobin in den normalen Gewebslücken unter physiologischen Verhältnissen sich befindet, also vor allem keine Transsudation hinzugetreten ist, wenn ferner rundum das injicirte Gewebe kein Gallenfarbstoff nachzuweisen ist, aber in dem injicirten Gewebe selbst an der Stelle des Blutfarbstoffes Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz gefunden wird, so ist endgiltig entschieden, dass der Blutfarbstoff in den Gewebslücken unter Bildung der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes zerlegt wird.

Am 1. Februar 1887 wurde durch einen Aderlass einem Anatomiepferde Blut entnommen und daraus Hämoglobinkrystalle dargestellt, indem nach der Sonderung der Blutkörperchen und des Plasmas in abgekühlten, engen Glasröhren nach 24 Stunden die Blutkörperchenmasse mit etwas Wasser in einen Kolben gebracht und mit Äther in denselben geschüttelt, hierauf der Äther abgegossen und die Flüssigkeit rasch abfiltrirt wurde. Aus diesem Filtrat, welchem $^1/_4$ seines Volumens Alkohol zugesetzt wurde, schieden sich in der Kälte Hämoglobinkrystalle aus, welche auf einem Filter gesammelt und ausgepresst wurden. Die Krystallmasse rührte man mit etwas Wasser zu einem Brei an und dieser ist einem zu anatomischen Zwecken vom Institute angekauften Pferde am 4. Februar 1887 in der rechten Schultergegend parallel der Schultergräte in das Unterhautzellgewebe injicirt worden. Dieses zum dritten Versuche verwendete Pferd war eine sechs Jahre alte 165 *cm* hohe Stute; das Thier wurde wegen eines langwierigen localen Leidens von dem Eigenthümer dem Institute überlassen. Da das Allgemeinbefinden des Thieres durch das rein locale Leiden (sogenannter Hufkrebs, am linken Hinterfusse) nicht beeinflusst wurde und der Ernährungszustand des Thieres ein guter war, so entschloss ich mich dasselbe zu diesem Versuche zu verwenden. Von dem Brei der Hämoglobinkrystalle wurden 100 cm^3 injicirt; die Injection erfolgte nur sehr langsam und konnte nur mit grösserer Kraftanstrengung zu Ende

geführt werden; offenbar war der Einstich in einer für die Injection weniger günstigen Gegend, wahrscheinlich zwischen straffe Fascien gemacht worden. Durch die eingespritzten Krystallmassen wurde knapp vor der Schultergräte eine Geschwulst gebildet, welche vom Kammrande 20 *cm* und vom Buggelenke 25 *cm* entfernt war; sie verlief parallel der Schultergräte, war scharf abgegrenzt, hatte eine längliche Form und war 12 *cm* lang, 4 *cm* breit und 2 *cm* hoch. Am nächsten Tage war die Geschwulst sehr schmerzhaft, wärmer als die Umgebung und nicht mehr so scharf abgegrenzt. Am zweiten Tage trat zur Schmerzhaftigkeit und höheren Temperatur eine deutliche, entzündliche Infiltration in der Umgebung der Geschwulst ein. Die Entzündungserscheinungen dauerten bis zum fünften Tage an; am sechsten Tage war die Schmerzhaftigkeit, höhere Temperatur und entzündliche Infiltration der Umgebung vollständig verschwunden, die Geschwulst war wieder scharf abgegrenzt und ihre Höhe hatte nur um 2 *mm* abgenommen. In diesem Zustande blieb die Geschwulst durch 15 Tage nahezu unverändert, bis das Thier getödtet worden ist; das Allgemeinbefinden des Thieres war durch die Entzündung gar nicht gestört worden. Ein Theil der nicht zur Injection verwendeten Krystallmasse wurde sofort nach dem Auspressen mit etwas Wasser angerührt und mit Alkohol im Überschusse versetzt; das Filtrat war nahezu farblos. Demselben wurde Barytlösung zugesetzt, der Niederschlag und somit auch die Krystalle waren frei von Gallenfarbstoff. Da nach der Injection Entzündungserscheinungen im injicirten Gewebe aufgetreten sind, so muss leider dieser Versuch als für unsere Zwecke misslungen angesehen werden; ich wiederholte daher bei demselben Thiere den Versuch, nachdem alle Entzündungserscheinungen am Injectionsorte verschwunden waren und der physiologische Zustand durch einige Tage wieder andauerte.

Einem anderen Anatomiepferde wurde durch Aderlass wieder Blut abgenommen, daraus in der beschriebenen Weise Hämoglobinkrystalle dargestellt und eine entsprechende Masse derselben mit Wasser zu einem Brei angerührt. Am 14. Februar 1887 wurde dem Versuchspferde der Krystallbrei in der linken Schultergegend vor dem Schulterblatte in das Unterhautzellgewebe an einer günstigeren Stelle injicirt, die Einspritzung ging

leicht von statten. Die durch den Krystallbrei bedingte Geschwulst war oval, 10 *cm* lang, 6 *cm* breit und 1·5 *cm* hoch; das obere Ende war 7 *cm*, das untere 5 *cm* von der Schultergräte entfernt. Sofort nach der Injection war das Pferd an der Geschwulst sehr empfindlich. Am zweiten Tage schon war die Geschwulst um 3 *mm* niedriger, nicht mehr scharf abgegrenzt; von Tag zu Tag wurde die Geschwulst kleiner und am achten Tage war sie verschwunden; Entzündungserscheinungen waren nie aufgetreten, das Allgemeinbefinden war stets ein gutes und ungestörtes geblieben, nie war eine icterische Färbung beobachtet worden. Am 26. Februar 1887 (am zwölften Tage nach der Injection auf der linken Seite, am zweiundzwanzigsten Tage nach der Injection auf der rechten Seite) wurde das Pferd geknickt und auf beiden Seiten an den Injectionsstellen die Haut, das Unterhautbindegewebe und der M. cucullaris herausgeschnitten. Die auf der linken Seite herausgenommene Masse (mit dem zuletzt injicirten Gewebe) wurde auf die Hautseite gelegt und der M. cucullaris vorsichtig gespalten; man gelangte directe auf das injicirte Gewebe, von welchem beiderseits der Kappenmuskel zurückpräparirt und so das eingespritzte Gewebe vollständig blosgelegt wurde; dasselbe war an der etwas dunkleren Färbung und an der Verdickung deutlich zu erkennen, es war oval, 4 *mm* dick, 8 *cm* lang, 3·5 *cm* breit. Das umgebende Zellgewebe war vollständig normal und nur 2 *mm* dick, nirgends im Gewebe in der Umgebung der Geschwulst fand sich Gallenfarbstoff, auch nicht an anderen Orten des Körpers. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Gewebselemente vollständig intact waren und dass in den Gewebslücken meist spindelförmige, körnige Massen von schmutzig-grünlichgelber Farbe enthalten waren. Dieselben zeigten unter dem Mikroskope mit rauchender Salpetersäure behandelt Gmelin's Reaction, allerdings nicht sehr intensiv aber deutlich; Blutfarbstoff war keiner mehr zugegen, hie und da waren sehr selten rothe, vollständig intacte Blutkörperchen zu sehen, die offenbar von den bei der Injection grösserer Massen sehr leicht eintretenden Zerreissungen irgend welcher kleiner Gefässe herrühren, contractile Zellen waren nirgends zu beobachten. Die Farbe der körnigen Massen war stets matt und hatte keine Spur von dem Feuer jener

orange- und gelbgefärbten Massen, die nach der Injection von Blutkörperchen selbst beobachtet werden; ausserdem ist hervorzuheben, dass überall die Masse das gleiche Aussehen und die gleiche Farbe hatte, nirgends war eine Differenz zu bemerken.

Wir sehen also, dass die letzte Injection der Blutkrystalle bei dem Pferde genau so tadellos verlaufen ist, wie die bei den Injectionen von Blut und Blutkörperchen bei den früheren beiden Pferden, von dem Momente der Injection an hat die Geschwulst stetig abgenommen, es hat sich nie eine Entzündungserscheinung gezeigt, so dass keine Transsudation in das Gewebe eingetreten ist und somit die Blutkrystalle in den Lücken des normalen Gewebes zerlegt wurden, ohne dass eine Reaction von Seite des Gewebes stattfand. Da wir keinen Blutfarbstoff mehr, sondern nur krümlige, Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz enthaltende Massen an Stelle der Blutkrystalle fanden und da nirgends im umgebenden Gewebe Gallenfarbstoff sich fand und auch durch Transsudation kein solcher hinzugekommen ist, so müssen wir durch diesen Versuch als definitiv entschieden ansehen, dass der Blutfarbstoff in den Gewebslücken unter Bildung von Gallenfarbstoff zerlegt wird. Die in den Gewebslücken vorhandene Masse sieht überall gleich aus, nirgends ist eine Differenz zu bemerken; es folgt daher, dass der umändernde Einfluss des Gewebes an allen Orten gleich wirksam ist, und dass die bei der Injection der Blutkörperchen selbst beobachteten Differenzen nur auf die Verschiedenheiten der Körperchen selbst zurückzuführen sind.

Obwohl die erste auf der rechten Seite ausgeführte Einspritzung von Blutkrystallen von Entzündungserscheinungen gefolgt war und somit als wesentliche Grundlage für Schlüsse in unserer Frage nicht verwerthet werden kann, so wollen wir doch die Resultate der Untersuchung des injicirten Gewebes hier anschliessen. Die auf der rechten Seite aus dem Thierkörper herausgeschnittene Masse (mit dem zuerst injicirirten Gewebe) wurde auf die Hautseite gelegt und der M. cucullaris gespalten, von dem unter ihm liegenden Gewebe abpräparirt und zurückgeschlagen. Während man auf der linken Seite sofort unter dem M. cucullaris auf das injicirte Unterhautzellgewebe stiess, kam

man auf der rechten Seite zunächst noch auf eine sehr starke, 2*mm* dicke Fascie, welche ebenfalls gespalten wurde; man gelangte hierauf in eine grosse, ovale, glattwandige Höhle, in welcher kein Gewebe, sondern eine gleichmässig grünlich braungelbe, krümelige Masse enthalten war, in deren Zwischenräume sich eine klare, gelbliche Flüssigkeit befand. Die Länge der Höhle betrug 9*cm*, die Breite 2·7*cm* und die Dicke 1·2*cm*. Die in der Höhle vorhandene Masse, der Rest der eingespritzten Hämoglobinkrystalle, enthielt keinen Blutfarbstoff mehr, sondern Gallenfarbstoff, da sie sehr deutlich Gmelin's Reaction gab. Die mikroskopische Untersuchung hatte auch hier das gleiche Resultat wie auf der linken Seite; die Masse war gleichmässig gefärbt und bestand überall aus kleinen Körnchen, in welchen Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz enthalten war, da sie unter dem Mikroskope die Gmelin'sche Reaction zeigten; nirgends fanden sich contractile Zellen. Diese Untersuchung hat also die Vermuthung bestätigt, dass die Injection in eine starke Fascie erfolgte, daher dieselbe nur mit einer grösseren Kraftanstrengung ausgeführt werden konnte, von einer Entzündung der Umgebung gefolgt war und auch nahezu keine Resorption eintrat.

Zur mikroskopischen Untersuchung wurden nicht nur die frischen Gewebe verwendet, sondern ich fertigte auch Dauerpräparate an. Das Gewebe wurde in $^1/_2\%$iger Kochsalzlösung zerzupft, sodann entweder getrocknet und in Kanadabalsam eingeschlossen oder in mit etwas Wasser verdünntem Glycerin eingeschlossen. Unmittelbar nach dem Zusatze des Glycerins schrumpfen die Blutkörperchen gerade so wie nach Zusatz von concentrirten Salzlösungen; nach einiger Zeit aber nehmen sie unter Verlust des Farbstoffes ihre frühere Gestalt wieder an, so dass also in den Glycerinpräparaten mit der Zeit der Blutfarbstoff in Lösung geht, ausgelaugt wird.

Untersucht man die Trockenpräparate bei schwacher Vergrösserung, so kann man sehr schön den Übergang der Farbe des unveränderten Blutfarbstoffes durch eine bräunlichgelbe, in die reingelbe der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes sehen. In Fig. 1 der Taf. I ist bei *a* noch die Farbe des unveränderten Blutfarbstoffes, welche bis *b* in Braungelb übergeht; dieses weicht in *c* der reingelben Farbe der Muttersubstanz des Gallen-

farbstoffes. Das Rothbraun des Gemisches von unverändertem Blutfarbstoffe und der Muttersubstanz bei *d* geht in die gelbe Farbe der reinen Muttersubstanz bei *e* über; das Gleiche ist bei *f* der Fall. In Fig. 2 derselben Tafel geht die Farbe des unveränderten Blutfarbstoffes bei *a*, in Blauroth bei *b* und in die der reinen Muttersubstanz bei *c* über. In Fig. 3 geht die Farbe des unveränderten Blutfarbstoffes bei *a* allmählig in Braungelb bei *b* über; in die Masse sind intensiv gelbe Inseln eingestreut, die nirgends eine Verschmelzung oder einen allmähligen Übergang in die umgebende Masse zeigen. Diese gelben, aus der Muttersubstanz des Gallenfarbenstoffes bestehenden Massen sind offenbar Reste von Blutkörperchenconglomeraten, die die Umwandlung schon erlitten hatten, als sich an sie neuerdings noch unveränderte Blutkörperchen anlegten und welche von der Umwandlung erst später betroffen wurden. An den beschriebenen drei Abbildungen fällt der Gegensatz in der Intensität der Färbung des unveränderten Blutfabstoffes *a* und des gelbbraunen Körpers *b* gegenüber jener der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes auf; die Gegenwart der letzteren verräth sich sofort durch die Zunahme des Feuers und der Intensität der Färbung, man kann sich mit dem Mikroskope sehr leicht davon überzeugen, dass nicht etwa durch eine grössere Dicke der stärker gefärbten Stellen der Präparate diese grössere Intensität der Färbung verursacht ist; besonders tritt die Differenz in Fig. 3 hervor. Viel auffallender ist der Unterschied bei der Besichtigung der Präparate unter dem Mikroskope selbst als in der Abbildung, da es nicht möglich ist, das Feuer und den Glanz des mikroskopischen Bildes durch Pigmente wiederzugeben.

Bei Glycerinpräparaten findet man oft, nachdem der Blutfarbstoff in Lösung gegangen ist, rings um die Gewebsstücke schon in der Flüssigkeit befindliche Oicoide (Brücke), Stromata der rothen Blutkörperchen. Hie und da bemerkt man in dem einen oder anderen Präparate, also nicht in jedem, in den Oicoiden lebhaft gelb oder gelbroth gefärbte Körnchen. Bei 2 der Fig. 1 der Taf. II bemerkt man ein vollständig ausgelaugtes, leeres Oicoid; bei 3 und 5 sind Oicoide abgebildet, die Gruppen von intensiv gelben Körnchen der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes enthalten, welche das Oicoid nicht vollständig aus-

füllen; bei 1 ist ein Blutkörperchen vollständig von solchen Körnchen erfüllt. Nicht selten beobachtet man an Stelle der Körnchen gelblichrothe Krystalle, offenbar Hämatoidinkrystalle, genau von der Form und Färbung, wie sie Virchow abgebildet hat, in Oicoiden der rothen Blutkörperchen. Nach diesen Beobachtungen folgt, dass das Oicoid sich an der Umwandlung, an der Bildung der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes nicht betheiligt, sondern diese nur das Zooid (Brücke) allein betrifft. Man findet neben den Oicoiden, nicht selten auch freie gelb oder gelbroth gefärbte Gruppen von Kügelchen und Krystallen, ganz von der Form und Färbung jener, welche in den Oicoiden selbst angetroffen werden; bei 4 und 7 sind solche Formen abgebildet. Nicht alle Oicoide sind intact geblieben, ein grosser Theil derselben ist zerfallen; man sieht unvollständige Oicoide, Trümmer derselben und die aus lichten, farblosen Körnchen bestehenden Massen, die so oft in Glycerinpräparaten zwischen den Gewebszellen zu finden sind, stammen augenscheinlich von zerfallenen Oicoiden her. Ein solcher Oicoidrest ist bei 1 der Fig. 2 auf Taf. II abgebildet, in welchem sich auch noch intensiv gelb gefärbte Körnchen der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes finden; bei *a* liegt ein solches Körnchen zum Theile ausserhalb, und zum Theile innerhalb des Oicoidrestes. Nach solchen Bildern muss man zum Schlusse kommen, dass auch die eben erwähnten freien Körnchen und Krystalle der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes aus solchen zerfallenen Oicoiden stammen; mit dem Zerfalle der Oicoide werden auch die ihnen enthaltenen Körnchen und Krystalle frei. Bei 7, Fig. 2 der Taf. II ist ein Häufchen freier gelber Körnchen abgebildet, welches vollständig noch die Form eines Oicoids hat. Man könnte denken, dass der Zerfall der Oicoide durch das Glycerin hervorgerufen worden sei; dass dieses sich nicht so verhält, folgt daraus, dass die ganzen und zerfallenen Oicoide, welche kurze Zeit nach der Anfertigung des Präparates abgebildet worden sind, noch nach mehreren Monaten genau in demselben Zustande, wie zur Zeit der Abbildung gefunden wurden. In all den beschriebenen Fällen fand sich die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes nur in Form feiner Körnchen oder Kryställchen in den Oicoiden der Blutkörperchen; es ist aber nicht immer der Fall, dass das Zooid bei der Bildung der Muttersubstanz des

Gallenfarbstoffes in einzelne Kügelchen zerfällt. In der Abbildung Fig. 9 der Taf. II eines Trockenpräparates sind Blutkörperchen abgebildet, die flach auf dem Objectträger angetrocknet sind; bei *a* sind vollständig normal gefärbte, bei *b* gelb gefärbte und bei *c* gelbrothe und röthlichgelbe Übergangsformen zwischen beiden Arten, die Körperchen sind alle von gleicher Grösse. Wir sehen also hier gelbe Blutkörperchen, die genau so vollständig von der gelben Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes erfüllt sind wie die normal gefärbten vom Blutfarbstoffe, ausserdem existiren zwischen beiden stehende Übergangsarten. In Glycerinpräparaten sieht man oft eigenthümliche Gebilde, die alle Erscheinungen zeigen, wie ich sie bei den Blutkörperchen in Glycerinpräparaten beschrieben habe, die aber bedeutend grösser sind als die rothen Blutkörperchen; man beobachtet z. B. vollständig kugelförmige Gebilde, wie ein solches bei 4, Fig. 2 auf Taf. II, abgebildet ist, welches also ganz das Aussehen eines Oicoides besitzt, jedoch einen um Vieles grösseren Durchmesser. Die Herkunft dieser Formen lässt sich leicht sicherstellen, wenn man Glycerinpräparate in kurzen Zeitintervallen sofort nach ihrer Herstellung beginnend untersucht; Seite 63 haben wir erwähnt, dass man in frisch untersuchtem Gewebe Schollen findet, die aus zusammengeballten rothen Blutkörperchen bestehen, dasselbe beobachtet man auch in den Glycerinpräparaten und diese Schollen sind oft kugelrund. Beobachtet man von Zeit zu Zeit eine solche, aus rothen Blutkörperchen gebildete Kugel eines Glycerinpräparates, so wird man bemerken, dass dieselbe immer blässer und blässer wird, bis sie endlich nach der Auslaugung des ganzen Präparates ebenfalls vollständig entfärbt und zu jenem Gebilde geworden ist, welches wir bei 4, Fig. 2, Taf. II, abgebildet sehen. Es entstehen also diese Kugeln durch das Zusammenfliessen, Verschmelzen der Oicoide der rothen Blutkörperchen, die sich zu den beschriebenen Schollen zusammengeballt haben. Bei 2 derselben Figur ist eine solche Kugel, die vollständig von röthlichgelben Körnchen erfüllt ist, es ist also der Farbstoff der zusammengeballten Blutkörperchen in den Schollen selbst, in die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes umgewandelt worden; bei 5 ist eine Kugel abgebildet, welche nur zum Theile von zerstreuten gelben Körnchen erfüllt ist und bei 6 findet sich eine sehr grosse,

vollständig leere Kugel. Dass diese Schollen nicht immer kugelförmig sein müssen, ist selbstverständlich; bei 8 und 9 sind unregelmässige Conglomerate von Oicoiden abgebildet, die nur zum Theile von gelben Körnchen der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes erfüllt sind. Die in Fig. 1 und 2 abgebildeten Formen bilden den selteneren Befund; damit sie und besonders die der Fig. 2 entstehen können, bedarf es grösserer Gewebslücken, in welchen sich die Blutkörperchen zusammenballen können, oder wo sie von Insulten der Umgebung geschützt sind. Viel häufiger erfüllen die aus der Umwandlung der rothen Blutkörperchen hervorgehenden Massen vollständig die kleinen Gewebslücken und haben daher eine von der Form dieser Lücken vorgeschriebene Gestalt, also vorwaltend die Spindelform; die Umrisse der ursprünglich die Conglomerate bildenden rothen Blutkörperchen sind in der Regel nicht mehr zu erkennen, da das Zooid und Oicoid häufig vollständig körnig zerfallen.

Bei 1 der Fig. 3 auf der Taf. II sehen wir eine spindelförmige Masse zwischen elastischen Fasern (*f*) und Bindegewebsfasern eingeschlossen, dieselben auseinander drängend; in der Mitte ist ein dunkelgelbe Körnchen enthaltendes gelbes Conglomerat, an den Polen befinden sich aus farblosen Körnchen gebildete Massen, die Reste zerfallener Oicoide, in welchen sich bei *o* noch unveränderte Oicoide finden. Bei 2 derselben Figur liegen zwischen den Gewebsfasern Spindeln aus gelben Körnchen und solche aus farblosen Körnchen; bei 3 sehen wir zwischen elastischen Fasern grosse Spindeln, die zur Hälfte aus gelben und zur Hälfte aus farblosen Körnchen bestehen. In der Fig. 4 der Taf. I sind zahlreiche, aus scharf begrenzten Körnchen bestehende Häufchen, die zwischen den Bindegewebsfasern, also ausserhalb der Zellen liegen. Alle Abbildungen der Fig. 3 der Taf. II und die Fig. 4 der Taf. I sind nach Glycerinpräparaten angefertigt; wir haben schon wiederholt erwähnt, dass bei den Glycerinpräparaten ein Auslaugen des Blutfarbstoffes stattfindet und haben gesehen, dass die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes jedoch ganz unverändert bleibt.

Die in den Figuren 1 und 2 der Taf. II abgebildeten leeren Oicoide und Oicoidconglomerate sind am frisch angefertigten Glycerinpräparate vom Blutfarbstoff erfüllt gewesen, erst durch das

allmählige Auslaugen desselben gewinnen sie, wie wir gesehen haben, das in den erwähnten Figuren zur Anschauung gebrachte Aussehen; genau dasselbe ist auch bei den aus farblosen Körnern bestehenden, sich an die farbigen anschliessenden Massen der Fig. 3 auf Taf. II und der Fig. 4 auf Taf. 1 der Fall. Bei fortgesetzter Beobachtung der Glycerinpräparate während der Auslaugungsperiode kann man sich überzeugen, dass zunächst im frisch bereiteten Präparate überhaupt keine farblosen körnigen Massen sind und dass die Theile, welche unveränderten Blutfarbstoff enthalten, allmählig den Farbstoff verlieren und sich in die beschriebenen farblosen körnigen Massen verwandeln. Die Spindeln bei 3 der Fig. 3, Taf. II, welche zur Hälfte aus gelben und zur anderen Hälfte aus farblosen Körnchen bestehen und bei welchen die gelbe Farbe allmählig in der farblosen Hälfte verliert, zeigten im frischen Zustande den Übergang der Farbe des unveränderten Blutfarbstoffes in der jetzt ungefärbten Hälfte durch eine röthlichgelbe Übergangsfarbe in die rein gelbe der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes in der anderen Hälfte; durch das Auslaugen ist der Blutfarbstoff aus der jetzt ungefärbten Hälfte und aus der Grenzschichte entfernt worden und die gelbe Masse ist allein in der anderen Hälfte zurückgeblieben. Bei 1 derselben Figur findet kein solcher allmähliger Übergang der gelben Farbe in die farblose Masse statt. Es fand also bei 3 in dem frischen Glycerinpräparate, bei starker Vergrösserung gesehen, derselbe allmählige Übergang des Blutfarbstoffes durch eine Übergangsschichte in die reine Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes statt, wie wir ihn in den Trockenpräparaten in Fig. 1 und 2 der Taf. I bei schwächerer Vergrösserung, und sehr schön in Fig. 9 der Taf. II, bei etwas stärkerer Vergrösserung sehen. Bei 1 der Fig. 3 ist die gelbe Masse so scharf gegen die farblose Umgebung abgegrenzt, wie die in dem Trockenpräparate der Fig. 3, Taf. I. Durch die Glycerinpräparate ist somit der Nachweis geliefert, dass die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes nicht von vorneherein neben dem Blutfarbstoffe in den rothen Blutkörperchen enthalten ist; die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes findet sich in ausgelaugten Glycerinpräparaten nur dort, wo sie schon im frisch bereiteten sich fand, die nach dem Auslaugen der Glycerinpräpa-

rate beobachteten gelben Massen sind nicht grösser, als sie vor dem Auslaugen waren. Man könnte sich vorstellen, dass, da auch in der Blutkörperchenmasse Gallenfarbstoff gefunden worden ist, dieser schon neben dem Blutfarbstoffe in den rothen Körperchen enthalten ist und nach der Auslaugung des Blutfarbstoffes die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes hervortreten kann; dieses ist nicht richtig, indem sich dort, wo die unveränderte Farbe des Blutfarbstoffes zu sehen ist, die Muttersubstauz des Gallenfarbstoffes nicht findet; in dem Masse als der erstere verschwindet, tritt letztere an seine Stelle.

Es ist hiebei zu bemerken, dass die Theile, in welchen an Stelle des Blutfarbstoffes die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes getreten ist, viel intensiver gefärbt erscheinen, so dass letztere ein viel wirksameres Pigment ist als der Blutfarbstoff, aus dem sie hervorgegangen ist.

An den Rändern der Glycerinpräparate, dort, wo das Gewebe sehr gut aufgefasert ist, sieht man oft Bilder, die das Verhältniss zwischen den gelben Massen der Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes, die wir der Kürze wegen von jetzt ab immer als „Choleglobin“ bezeichnen wollen, und den constituirenden Elementen der Gewebe klar legen. Bei 1 der Fig. 4 auf Taf. II sieht man die gelben Choleglobinkügelchen an einer elastischen Faser haften; bei 2 incrustiren sie zum Theile ein Bindegewebsbündel; bei *a* in 3 derselben Figur bedecken Choleglobinmassen einen Bindegewebszug so vollständig, dass er daselbst vollständig gelb gefärbt erscheint; bei 4 endlich kleben Choleglobinmassen einem Muskelbündel an. Man sieht hier, dass die Choleglobinmassen stets ausserhalb der Zellen sind und diesen äusserlich ankleben; ist viel Choleglobin in allen Gewebslücken und ist es sehr feinkörnig, so sieht dann das Gewebe vollständig gelb gefärbt aus, gerade so, als wären die Zellen des Gewebes selbst mit Farbstoff erfüllt. Aber an den Rändern solcher Präparate kann man sich überzeugen, dass die Faser, die Zellen des Gewebes ungefärbt und nur von den gelben Massen incrustirt sind. Solches durch eingelagerte Choleglobinmassen gelb gefärbtes Gewebe sieht man in allen vier Abbildungen der Fig. 6 auf Taf. II. Bei 1 der Fig. 5, Taf. II, sieht man bei *a* ein gelblichroth gefärbtes Conglomerat in dem schwach gelblichen Gewebe eingelagert und

nicht weit davon bei *b* lichtgelb gefärbte Conglomerate; ich muss bemerken, dass die Dicke dieser Conglomerate keine bedeutende Differenz zeigte. Da sie nun eine so auffallend verschiedene Farbe besitzen, so muss man schliessen, dass die Verschiedenheit der Färbung auf einer Verschiedenheit der Substanzen selbst beruhe; auch bei *b* in 2 derselben Figur findet sich im hellgelben Gewebe ein gelblichrothes Conglomerat, bei *a* sind augenscheinlich aus Oicoidresten bestehende farblose Conglomerate. In sämmtlichen Abbildungen der Fig. 6 auf Taf. II finden wir ebenfalls so dunkel gefärbte Conglomerate, deren Farben aber verschieden sind, oft tritt ein brauner Ton hinzu. Die Abbildungen der Fig. 5 und 6 sind nach Glycerinpräparaten angefertigt, in welchen der Blutfarbstoff ausgelaugt war, es kann also durch dessen Gegenwart die röthliche Färbung nicht veranlasst sein; wir müssen aus den verschiedenartigen Färbungen auf verschiedenartige Vorstufen des Gallenfarbstoffes schliessen, wir können also nicht von einem Choleglobin sprechen, sondern von „Choleglobinen", da sie alle die Gmelin'sche Reaction geben.

Die Abbildung eines Trockenpräparates in der Fig. 5 der Taf. I zeigt das mikroskopische Bild der Massen, die man nach der Injection von Hämoglobinkrystallen in den Gewebslücken findet. Sofort fällt der Gegensatz in der Färbung dieser Massen und jener in die Augen, welche nach der Blutkörpercheninjection zurückbleiben; die Blutkörperchenreste zeigen die glänzendsten und feurigsten Farben, während wir hier in allen Theilen des Bildes denselben matten grünlichgelben Farbenton haben, dessen Intensität nur mit der Dicke der farbigen Massen wechselt. In der Fig. 6 der Taf. I, welche nach einem Glycerinpräparate angefertigt ist, kommt dieser Gegensatz sehr schön zum Ausdrucke; bei der Injection grösserer Massen in das Unterhautzellgewebe treten natürlich hie und da Zerreissungen kleinerer Gefässe ein, es bilden sich dadurch kleinere Blutansammlungen und man wird daher ab und zu unter den rückständigen Massen der Blutkrystalle auf die umgewandelten Reste rother Blutkörperchen stossen. Bei *a* der erwähnten Figur sieht man ein mit den lebhaftesten Farben verschiedener Art ausgestatteten Rest eines Blutkörperchenconglomerates, bei *b* sind noch vollständige Oicoide, und bei *c*, an der Peripherie des Bildes, sind

die gleichmässig matt grünlichgelben Reste der Hämoglobinkrystalle. Fig. 10 der Taf. II zeigt solche Blutkrystallreste bei stärkerer Vergrösserung; sie schieben sich auch Spindelform zwischen elastische und Bindegewebsfasern ein, bestehen ebenfalls aus sehr feinen Körnchen und sind in allen Theilen ganz gleichmässig gefärbt; sie geben unter dem Mikroskope mit rauchender Salpetersäure behandelt, ganz deutlich Gmelin's Reaction, welche jedoch nie so intensiv eintritt, wie bei den Blutkörperchenresten. Es enthält also die in den Gewebslücken befindlichen Reste der Hämoglobinkrystalle die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes, das Choleglobin.

Wenn man die Präparate der verschiedenen Experimente aufmerksam durchmustert, so findet man, dass sich nahezu überall, wo das gelbe oder gelbrothe Choleglobin ist, auch stets sehr feine, dunkle Körperchen finden, die zwischen den Choleglobinkörnchen oder in den Choleglobinschollen liegen; sie sind nur bei stärkerer Vergrösserung sichtbar. In der Fig. 4 der Taf. I finden sich in den meisten gelben Choleglobinhäufchen einige wenige zerstreut liegende, sehr dunkle Pigmentpünktchen, z. B. bei *a*. Auf der Taf. II sieht man ebenfalls dunkle Pigmentpünktchen in Fig. I 1, 3, 4, 5; in Fig. II 1, 5, 7, 8, 9; in allen Abbildungen der Fig. 3 und 4 und in den dunklen Conglomeraten der Fig. 5 und 6. Auch dann, wenn nur Hämoglobinkrystalle eingespritzt wurden, fanden sich in den Choleglobinmassen dunklere Pünktchen, so in Fig. 10 der Taf. II. Wir finden also das Choleglobin stets vergesellschaftet mit diesem dunklen Pigmente, das wir auch als Melanin bezeichnen können, da wir mit dem Worte Melanin keinen Körper von genau bekannten chemischen Eigenschaften, sondern die dunklen Pigmente im Körper überhaupt bezeichnen. Das Choleglobin und Melanin treten also stets zusammen nach der Zerlegung des Blutfarbstoffes in den Gewebslücken auf und stets ausserhalb der Zellen. Bei dem längeren Verweilen der Massen in den Gewebslücken werden die Choleglobinschollen theils durch Lösung und theils durch Zerlegung des Choleglobins allmählig verkleinert; es wird hiebei das Choleglobin rascher gelöst als das Melanin, so dass es in den Schollen zur Verminderung des ersteren und zur Anhäufung des letzteren kommt. In der Fig. 7 der Taf. II ist ein, zwischen Binde-

gewebe liegendes grösseres Choleglobinconglomerat abgebildet, welches von einer Blutkörpercheninjection herrührt; es hat nur mehr sehr schwache Choleglobinfärbung, dafür aber enthält es reichliche Mengen von Melanin; ebenso finden sich grössere Melaninmengen bei *a* in der Fig. 6 auf Taf. I; schliesslich verschwindet das Choleglobin fast vollständig und man findet dann Schollen, die von grösseren Mengen Melanin erfüllt und nur mehr sehr schwach gelb gefärbt sind, wie die Abbildungen 1 und 2 der Fig. 8 auf Taf. II zeigen. Ganz dasselbe geht auch in Schollen vor sich, die nach der Injection von Hämoglobinkrystallen in den Gewebslücken zurückbleiben; Fig. 11 der Taf. II zeigt eine solche Scholle, die nur mehr schwach gelblich gefärbt ist und reichliche Mengen von Melaninkörnchen enthält. Dieses dunkle Pigment, das wir als Melanin bezeichnet haben, dürfte, wie es von den dunklen Pigmenten des Körpers angegeben wird, eisenhältig sein und es wird offenbar bei längerem Verweilen in den Gewebslücken in Substanzen zerlegt, aus welchen leichter das Eisen abgespalten werden kann, als aus dem Melanin, da man, wie Perls[1] gezeigt hat, bei dunklen, aus dem Blute stammenden Pigmenten stets mit Blutlaugensalz und Salzsäure Eisen nachweisen kann, bei Chorcoidalpigment aber nicht. Es wird also der Blutfarbstoff in den Blutkörperchen sowohl, als auch in der Form von Krystallen in den Gewebslücken unter Bildung zweier Pigmente zerlegt, es entstehen in grossen Mengen gelbe oder gelbrothe eisenfreie Pigmente, die Choleglobine, und in geringen Mengen dunkle, nahezu schwarze eisenhältige Pigmente, die Melanine, so dass man sich die Zerlegung des Blutfarbstoffes in der Form einer Spaltung in einen eisenhältigen Theil, Melanin und in einen eisenfreien Theil, Choleglobin vorstellen muss.

Ich habe in den Fällen, in welchen Gallenfarbstoff, beziehungsweise dessen Muttersubstanz gefunden worden ist, auch auf Gallensäuren untersucht; wenn überhaupt die Pettenkofer'sche Reaction eingetreten ist, so trat sie so schwach ein, dass in allen Fällen höchstens nur minimale Spuren von Gallensäuren zugegen gewesen sein können. Die Substanzen wurden mit starkem Alkohol behandelt, der Alkohol vom Filtrate abge-

[1] Virchow's Arch. 39. Bd., S. 42.

dunstet, der Rückstand mit Bleiessig und Ammoniak versetzt, der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit Soda am Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol aus dem Filtrate verjagt, Bleiessig und Ammoniak dem Rückstande zugesetzt, der Niederschlag getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen, das Filtrat mit Soda eingedampft, der trockene Rückstand mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen und dem Filtrate Äther zugesetzt und der entstandene Niederschlag zur Pettenkofer'schen Reaction verwendet. Alle Substanzen, die auf Gallensäuren untersucht werden mussten, enthielten Eiweiss; die Eiweisskörper geben auch Pettenkofer's Reaction, und da Spuren derselben auch in Alkohol gelöst bleiben können, so habe ich den Niederschlag, mit welchem die Pettenkofer'sche Reaction vorgenommen worden ist, auch stets mit Millon's Reagens geprüft; bei minimalen Spuren kann man nicht mit Sicherheit entscheiden, ob man es mit geringen Spuren von Albuminsubstanzen oder thatsächlich mit Gallensäuren zu thun hat. Bei der Untersuchung von Milzbrandblut habe ich, solange ich gewöhnlichen starken (95%) Alkohol bei der Aufsuchung der Gallensäuren verwendete, Pettenkofer's Reaction sehr schön erhalten, sie war ohne Controlprobe erkennbar, indem die Flüssigkeit deutlich bläulichroth wurde; sobald ich aber absoluten Alkohol bei derselben Substanz verwendete, erhielt ich die Reaction durchaus nicht mehr deutlich, in beiden Fällen gab aber Millon's Reagens ein negatives Resultat. Beim Milzbrandblut vom Pferde, in welchem sehr leicht Gallenfarbstoff nach der angegebenen Methode (l. c.) nachzuweisen war, sonderte sich der bei der Aufsuchung der Gallensäure durch Äther in der alkoholischen Lösung erzeugte Niederschlag in zwei Theile, von welchem der eine an der Wand des Kolbens haftete, der andere im Ätheralkohol in Form von Flöckchen suspendirt war; bei der Vornahme der Pettenkofer'schen Probe mit den beiden getrennten Substanzen erhielt man gelbe Flüssigkeiten, von welchen die mit dem an der Kolbenwand haftenden Niederschlag bereitete einen eben merkbaren röthlichen Farbenton hatte, während die andere einen schwach gräulichen Ton neben der stark gelben Farbe annahm. Dieser schwach röthliche, der gelben Farbe beigemischte Ton kann auf

die Gegenwart von Gallensäuren bezogen werden; Millon's Reagens gab ein negatives Resultat. Ich muss also schliessen, dass im Milzbrandblut sehr geringe Spuren von Gallensäuren vorhanden sein können. Bei den Untersuchungen habe ich stets Controlversuche angestellt, indem ich Pettenkofer's Reaction mit destillirtem Wasser allein vornahm und die entstandene Färbung mit der der eigentlichen Probe verglich; nur auf diese Weise konnte der röthliche, der gelben Farbe beigemischte Farbenton erkannt werden, wenn Spuren von Gallensäuren oder vielleicht nur albumine Substanzen da waren. Ebenso wurde bei Milzbrand von Pferden das Exsudat der Brusthöhle und die gelbsulzigen Transsudate um die Nieren, welche alle Gallenfarbstoffe oder besser Choleglobin in grossen Mengen enthielten, auf Gallensäuren untersucht und bei allen nur zweifelhafte Spuren von Gallensäuren wie beim Milzbrandblut gefunden. Das Blut gesunder Pferde, dann das Blut in Hämatomen von Pferden enthielt Gallenfarbstoff, aber ebenfalls nur zweifelhafte Spuren von Gallensäuren, dasselbe Resultat wurde bei der Untersuchung pleuritischer Exsudate der Pferde erhalten, die alle reichliche Mengen von Choleglobin enthalten. Endlich wurde bei dem beschriebenen ersten Versuche ein Theil des aus der Ader gelassenen Blutes sofort auf Gallenfarbstoff und Gallensäuren untersucht, ebenso wurde nach dem Tode des Thieres das an den Injectionsstellen der rechten und linken Seite befindliche Blut sowohl, als auch das Gewebe auf Gallensäuren untersucht, in allen diesen Fällen erhielt ich auch nicht einmal eine Spur von Pettenkofer's Reaction, so dass das Blut sowohl vor als nach der Injection von Gallensäuren frei war. In den Transsudaten der Gewebe und in den Exsudaten der grossen Lymphräume finden sich somit viel Choleglobin, aber kaum nachweisbare Spuren von Gallensäuren; ferner entstehen aus dem Blutfarbstoffe in den Gewebslücken Choleglobin und Melanin, aber keine Gallensäuren.

Alle die nach der Injection in den Gewebslücken gefundenen Choleglobinmassen waren in dem Blute von vorneherein nicht enthalten, sie sind erst in demselben aufgetreten. Das im Plasma des Pferdeblutes enthaltene Choleglobin lässt das Plasma allerdings in dickeren Schichten als gelb gefärbt erscheinen, sobald

man einen Tropfen zwischen Deckglas und Objectträger unter das Mikroskop bringt, merkt man von der Gelbfärbung nichts mehr, und wenn auch das Volumen des Plasmas des Pferdeblutes ungefähr zweimal so gross ist als das der Blutkörperchen, und man sich das Choleglobin aus dem Plasma in die Blutkörperchen übergetreten denkt, so wäre die Intensität der Färbung nur doppelt so gross geworden als die ursprüngliche des Plasmas, so dass sie unter dem Mikroskope ebenfalls noch nicht besonders merkbar gelbe Färbung veranlassen kann, umso weniger könnten dadurch die so intensiven Färbungen bedingt sein, die man unter dem Mikroskope bei den stärksten Vergrösserungen an den Präparaten sehen kann. In dem zweiten Versuche ist das Plasma von den Blutkörperchen getrennt worden und die Blutkörperchen zeigten nach der Injection die gleichen Farbenveränderungen wie im ersten Versuche; es kann somit das Choleglobin des Pferdeblutplasmas nicht die Ursache der intensiven Färbung der Blutkörperchen nach der Injection sein. Wir haben aber gesehen, dass man auch aus den von Plasma getrennten Blutkörperchen noch Gallenfarbstoff gewinnen kann; es wäre daher möglich, dass die Blutkörperchen von vorneherein schon das Choleglobin enthalten und dieses erst nach der Entfernung des Blutfarbstoffes deutlich hervortritt. Dass es nicht so ist, zeigen die Glycerinpräparate; der Blutfarbstoff lässt ungefärbte Oicoide oder Oicoidreste zurück und nur dort, wo schon im frischen Zustande das Präparat Choleglobin enthielt, ist dieses auch nach dem Auslaugen des Blutfarbstoffes unverändert vorhanden, an diesen Stellen ist auch im frischen Zustande schon kein Blutfarbstoff gewesen, so dass man im Allgemeinen sagen kann, wo das Choleglobin ist, ist kein Blutfarbstoff und umgekehrt.

Im dritten Versuche wurden endlich reine Hämoglobinkrystalle, die frei von Choleglobin waren, in das Gewebe gebracht und trat wieder an Stelle des Blutfarbstoffes die Muttersubstanz des Gallenfarbstoffes auf. Es folgt somit aus diesen Thatsachen, dass das nach der Injection in den Oicoiden und deren Resten vorhandene Choleglobin, welches die Intensiv gelben und gelblichrothen Färbungen veranlasst, nicht von vorneherein schon im Blute zugegen war. Pathologische Transsudationen haben in allen den drei angeführten Versuchen nicht stattgefunden, von

dem Momente der Injection angefangen, hat der Umfang der Geschwulste stetig abgenommen, in den normalen Geweben findet sich kein Choleglobin, und auch in unseren Versuchen fanden wir nirgends um die injicirten Massen im Unterhautzellgewebe Choleglobin, nur die injicirten Massen selbst enthielten dasselbe, es ist also auch von aussen kein Choleglobin hinzugekommen. An den Präparaten haben wir sehr schön den Übergang des Hämoglobins in das Choleglobin gesehen; wo der unveränderte Blutfarbstoff ist, findet sich kein Choleglobin und wo dieses ist kein Blutfarbstoff, nur in den Übergangsschichten sind sie beide zusammen vorhanden; dass das Nebeneinander auch das Nacheinander darstellt, zeigt der Vergleich der Resultate des ersten und zweiten Versuches. Während im ersten Versuche am sechsten Tag nach der Injection die Hämoglobinmassen in den Geweben grösstentheils unverändert waren und man nach den Stellen mit den Choleglobinmassen suchen musste, waren im zweiten Versuche am zwölften Tage nach der Injection grosse Mengen von Choleglobin an die Stelle des Hämoglobins getreten, es mussten jetzt umgekehrt die Stellen gesucht werden, an denen sich noch unveränderter Blutfarbstoff fand. Es tritt also in den Gewebslücken das Choleglobin allmählig an die Stelle des Hämoglobins; und da das Choleglobin weder von aussen hinzugetreten ist, noch von vorneherein im Blute in dieser Menge vorhanden war und die Oicoide nicht theilnehmen an der Umwandlung, so entstammt das Choleglobin nur den Zooiden; durch den dritten Versuch wird endlich vollends erwiesen, dass das Choleglobin aus dem Hämoglobin hervorgeht, da wir an der Stelle der reinen Hämoglobinkrystalle die Choleglobinmassen gefunden haben. Diese Umwandlung des Blutfarbstoffes findet innerhalb der Oicoide statt, entweder in den einzelnen Blutkörperchen oder auch in den oft kugelförmigen Blutkörperchenconglomeraten, die, wie die Glycerinpräparate zeigen, durch das Zusammenfliessen der Oicoide entstehen, während die Zooide in der Regel in einzelnen Kügelchen zerfallen; schliesslich zerfallen auch die Oicoide, so dass die Choleglobinkügelchen oder -Krystalle frei werden. Die Umwandlung des Hämoglobins in das Choleglobin findet in den Blutkörperchen ungleichmässig statt, während die injicirten Hämoglobinkrystalle ganz gleich-

mässig verändert werden; es kann somit die Ursache der ungleichmässigen Umwandlung nur in Verschiedenheiten der rothen Blutkörperchen selbst liegen, und zwar nur in dem verschiedenen Alter derselben.

Über die Natur des Choleglobins kann ich aussagen, dass es dieselben Eigenschaften besitzt, die schon Virchow (l. c.) von den gelben und rothen Pigmenten angegeben hat, es ist gleichgiltig, ob die Pigmente in Krystallen oder in Schollen untersucht werden; Virchow hebt schon die Verschiedenheit der Hämatoidinkrystalle von Krystallen des reinen Gallenfarbstoffes hervor, er sagt z. B. S. 422 (l. c.) „die Einwirkung des Kalihydrates auf das Pigment ist, wie ich gezeigt habe, Lösung mit gleichzeitiger Zersetzung, während sie beim Gallenfarbstoff wesentlich in einer Lösung besteht.“ Diese abweichende Eigenschaft zeigt in der That, dass sowohl die Hämatoidinkrystalle, wie die Pigmentschollen nicht identisch sind mit reinem Gallenfarbstoff; wir haben diese Stoffe „Choleglobine“, Muttersubstanzen des Gallenfarbstoffes genannt, dieselben können krystallisirt (Hämatoidin) oder amorph in Schollen und Körnchen vorkommen; wir haben hervorgehoben, dass sogar mehrere Arten solcher Muttersubstanzen, Choleglobine existiren und in später folgenden Mittheilungen werden wir eingehender die Eigenschaften solcher Choleglobine kennen lernen. Neben dem Choleglobin findet sich stets schwarzes Pigment, Melanin; Schollen, welche dasselbe in grösseren Mengen enthalten, geben, nach der Methode von Perl's untersucht, Eisenreaction, das Choleglobin ist eisenfrei. Das Hämoglobin zerfällt also in ein eisenfreies und ein eisenhältiges Pigment, in Choleglobin und Melanin.

In jedem unserer Versuche finden sich Choleglobin und Melanin nebeneinander stets ausserhalb der Zellen, in den Gewebslücken und nie in contractilen Zellen, welche in unseren Versuchen vollständig fehlten; es findet also die Spaltung des Blutfarbstoffes nicht durch directe Zelleinwirkung statt, der Einfluss der Gewebselemente ist nur ein indirecter, die Frage nach der Art dieses Einflusses der Gewebe auf den Blutfarbstoff wird durch diese Versuche noch nicht entschieden, wir werden jedoch in späteren Mittheilungen auf dieselbe zurückkommen.

Das Schicksal der rothen Blutkörperchen, welche in die Gewebslücken gerathen sind, ist bis jetzt vom physiologischen Standpunkte aus noch nicht verfolgt worden, die pathologischen Anatomen haben zuerst in dieser Richtung eingehende Untersuchungen angestellt und wir haben wiederholt auf Virchow's auf diesem Gebiete epochemachende Abhandlung (l. c.) hingewiesen; ferner haben sich Kliniker ebenfalls mit der Frage beschäftigt in dem Bestreben, die Ursachen des Icterus aufzudecken. Virchow zuerst hat die Zersetzung des Blutfarbstoffes unter Bildung von Gallenfarbstoff als eine dem Hämoglobin unter allen Umständen zukommende, dasselbe auszeichnende Eigenschaft erkannt; sie tritt ein sowohl in- als ausserhalb der Zellen, also unabhängig von demselben. Die Untersuchungen von Langhans (l. c.) bringen die experimentelle Bestätigung dieser Thatsache für die Umwandlung des Hämoglobins innerhalb contractiler, lebendiger Zellen; seine zahlreichen Experimente machten es ihm möglich, die zur Untersuchung gerade günstigsten auszuwählen. Unsere Untersuchungen bestätigen experimentell die andere Hälfte des Virchow'schen Satzes und bilden somit mit den Untersuchungen von Langhans zusammen die vollständige experimentelle Erhärtung der Schlussfolgerung von Virchow, indem wir in unseren Versuchen nie contractile Zellen in den Gewebslücken gesehen haben und der Zerfall des Hämoglobins stets ausserhalb der Zellen vor sich gegangen ist. Sowohl Langhans als ich haben, sobald die intacten Blutkörperchen in das Gewebe gebracht worden sind, die Umwandlungen des Hämoglobins innerhalb der rothen Blutkörperchen selbst verfolgt; wiewohl es ausser Zweifel ist, dass es besonders bei gewissen Thierarten zur Auflösung eines Theiles des Hämoglobins des eingespritzten Blutes kommen kann, wie die Versuche Cordua's (l. c.) zeigen, so dürfte der Antheil dieses gelösten Hämoglobins an der Bildung des später in den Geweben gefundenen Choleglobins ein geringer sein. Aus den Gewebslücken werden Flüssigkeiten sehr rasch entfernt, wie Langhans bei entsprechenden Experimenten gefunden hat; ebenso haben wir gesehen, dass das Plasma sehr rasch und spurlos aus den Geweben verschwindet, die Blutkörperchen dagegen bleiben; so kann auch eine hämoglobinhältige Flüssigkeit nicht lange in

grösserer Menge in den Gewebslücken verweilen. Dass der colloide Blutfarbstoff aus der Lösung gleichsam als Tinctionsstoff in lebendige Zellen unverändert aufgenommen worden und hier die Zersetzung desselben erst vor sich gehen soll, widerspricht allen unseren Erfahrungen, und Experimente, die Langhans in dieser Richtung angestellt hat, sind ebenfalls negativ ausgefallen; auch wir haben bei unseren Versuchen den Blutfarbstoff oder das aus ihm hervorgegangene Choleglobin und Melanin nie in anderen Zellen als in rothen Blutkörperchen oder frei in den Gewebslücken gesehen, die Zellen der Gewebe waren stets frei von diesen Pigmenten. Wenn das gelöste Hämoglobin in den Gewebslücken länger verweilt, so muss es gerade so wie in unseren Versuchen die Hämoglobinkrystalle gespalten worden, dass aber dieser Vorgang in irgend einem erheblicheren Umfange stattfindet, ist unwahrscheinlich. Das dunkle, nahezu schwarze Pigment, welches wir ebenfalls Melanin genannt haben, ist in seiner Entstehungsweise in unseren Versuchen eingehender verfolgt werden, als es von den früheren Beobachtern geschehen ist; wir haben Choleglobin und Melanin stets nebeneinander ausserhalb der Zellen gesehen. Da das Melanin eisenhältig ist und nicht die Choleglobinmassen, sondern nur die Schollen, welche das Melanin in grösserer Menge enthalten, die Eisenreaction geben, wie schon Perls (l. c.) gezeigt hat, so folgt, dass das Hämoglobin in zweierlei Pigmente gespalten wird, in ein eisenfreies, das Choleglobin und ein eisenhältiges, das Melanin. Dieses Nebeneinander des Choleglobins und Melanins ist offenbar schon von den früheren Beobachtern auch gesehen, aber nicht hervorgehoben worden; in den meisten Abbildungen Virchow's finden sich die dunklen Pünktchen des Melanins in den Choleglobinmassen, auch in einzelnen Abbildungen der Abhandlung von Langhans glaube ich die dunklen Körnchen des Melanins erkennen zu können. Unsere Beobachtung, dass das Melanin ebenso wie das Choleglobin stets ausserhalb von Zellen gesehen wurde, steht im Widerspruche mit den Angaben Quincke's (l. c.), welcher die Melaninbildung ausschliesslich in Zellen verlegt. Ich glaube, dass sich dieser Widerspruch dadurch erklären lässt, dass entweder in Quincke's Versuchen, der übrigens die Versuche in ähnlicher Weise wie wir ausführte, dennoch Eiter-

zellen aufgetreten sind, oder dass, da Quincke augenscheinlich viel spätere Stadien des Umwandlungsprocesses untersucht hat als wir, die Schollen unter Verlust des Choleglobins, wie wir es auch gesehen haben, sich schon so verkleinert und eine solche Form hiebei angenommen haben, dass eine Unterscheidung von einer Zelle nicht mehr möglich war, oder dass endlich Wanderzellen schon Zeit gefunden haben, freie Melaninkörnchen in den Gewebslücken aufzulesen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende Thatsachen:

Der Gallenfarbstoff, bezw. dessen Muttersubstanz (Choleglobin) geht aus dem Blutfarbstoff hervor bei gleichzeitiger Abspaltung eines dunklen, eisenhältigen Pigmentes (Melanin). Die Zerlegung findet in den Geweben auch ausserhalb der Zellen, in den Gewebslücken statt. Sowohl in den einzelnen Blutkörperchen als in den durch Zusammenfliessen der Oicoide entstandenen Conglomeraten tritt diese Spaltung des Hämoglobins in eisenfreie Pigmente (Choleglobin) und in eisenhältige Pigmente (Melanin) ein; sie ist bei den Blutkörperchen insofern eine unregelmässige, als sie in einzelnen sehr frühzeitig und in anderen sehr spät eintritt, welche Thatsache augenscheinlich durch die Verschiedenheit des Alters der einzelnen rothen Blutkörperchen bedingt ist; bei krystallisirtem Hämoglobin besteht ein solcher Zeitunterschied in der Spaltung der einzelnen Theile der injicirten Masse nicht.

Wir haben schon früher ausgesprochen, dass wir die Hoffnung hegten, durch diese Versuche die physologische Veränderung der rothen Blutkörperchen feststellen zu können; es ist uns dieses auch thatsächlich möglich gewesen. Die rothen Blutkörperchen machen im kreisenden Blute dieselben Veränderungen durch, wie wir sie in unseren Versuchen kennen gelernt und beschrieben haben; wir werden in folgenden Mittheilungen, wenn die Versuche vollständig abgeschlossen sind, zeigen, dass dieselben Gebilde und Körper, welche wir in den Gewebslücken nach der Injection des unveränderten Blutes oder der Blutkörperchen gefunden haben,

auch stets im kreisenden Blute und in den mit dem Blutgefässsysteme in engerem Zusammenhange stehenden Organen, der Milz und dem Knochenmarke zu finden sind; ebenso werden wir die Natur des Einflusses, der die Spaltung des Blutfarbstoffes herbeiführt, ausführlicher erörtern.

Wien, k. k. Militär-Thierarznei-Institut.

Erklärung der Abbildungen.

Die Anfertigung der Abbildungen ermöglichte mir in der freundlichsten Weise Herr Architect A. H. Bayer (Wien, k. k. Militär-Thierarznei-Institut); er führte die ersten vier Figuren der Tafel I genau nach den mikroskopischen Bildern aus, wofür ich ihm meinen besten Dank abstatte; seinem Beispiele folgend, habe ich die übrigen Abbildungen, ebenfalls genau nach den mikroskopischen Bildern, angefertigt.

Die Vergrösserungen sind bestimmt worden, indem ich irgend einen Durchmesser des Präparates unter dem Mikroskope und dann denselben in der Abbildung genau ausgemessen und dann die zuletzt erhaltene Zahl durch die zuerst erhaltene dividirte.

Tafel I.

Fig. 1. Vergrösserung 16·6. Reichert, Obj. II. Ocul. III, das Präparat rührt vom Versuch II her. Gewebe in Kochsalzlösung zerfasert, bei Zimmertemperatur getrocknet, in Canadabalsam eingeschlossen. Bei *a* ist noch unveränderter Blutfarbstoff, welcher allmählig in die braunroth gefärbte Substanz bei *b* übergeht; diese ist bei *c* schon in gelbes Choleglobin umgewandelt. Die rothbraune Substanz in *d* geht in das Choleglobin in *e* über; dasselbe ist bei *f* zu sehen.

„ 2. Vergrösserung 16·6. Reichert, Obj. II, Ocul. III, Präparat rührt vom Versuch II her. Gewebe in Kochsalzlösung ($^1/_2\%$) zerfasert, bei Zimmertemperatur getrocknet, in Canadabalsam eingeschlossen. Bei *a* ist unverändertes Blut, welches in *b* dem braunrothen Körper Platz macht und schliesslich bei *c* in Choleglobin übergeht.

„ 3. Vergrösserung 16·6. Reichert, Obj. II, Ocul. III, Präparat rührt vom Versuch I her. Das Gewebe wurde in Kochsalzlösung ($^1/_2\%$) zerfasert, bei Zimmertemperatur getrocknet und in Canadabalsam eingeschlossen. Der unveränderte Blutfarbstoff bei *a* geht allmählig in den braunen Körper bei *b* über. Eingestreut sind scharf begrenzte Choleglobinmassen *c*.

Fig. 4. Vergrösserung 160. Reichert, Obj. VIII *a*, Ocul. III, Präparat rührt vom Versuch I her. Das in Kochsalzlösung ($^1/_2\%$) zerzupfte Gewebe wurde in Glycerin eingeschlossen; der Blutfarbstoff hat sich gelöst. Man sieht zahlreiche, aus scharf begrenzten Körnchen bestehende Häufchen zwischen den Bindegewebsfasern. Unter den gelben Körnchen finden sich zerstreut einige wenige, sehr dunkle Pigmentpünktchen, z. B. bei *a*.

„ 5. Vergrösserung 100, Reichert, Obj. V, Ocul. III, Präparat rührt vom Versuche III her. Die Massen sind in Kochsalzlösung zerkleinert, bei Zimmertemperatur getrocknet und in Canadabalsam eingeschlossen worden. Die Massen sind gleichmässig grünlichgelb gefärbt, sie rühren von Hämoglobinkrystallen her; die dunkleren Stellen entsprechen den dickeren Schichten.

„ 6. Vergrösserung 100. Reichert, Obj. V, Ocul. III, Präparat rührt vom Versuche III her; Glycerinpräparat. Bei *a* findet sich der Rest eines Blutkörperchenconglomerates, welcher Choleglobin und viel Melanin enthält. Bei *b* sind Oicoide; bei *c* sind die grünlich gelben Reste der Hämoglobinkrystalle.

Tafel II.

Fig. 1. Vergrösserung 408. Reichert, Obj. VIII *a*, Ocul. III, Präparat rührt vom Versuche I her; Glycerinpräparat. 1. Oicoid mit gelben Körnchen erfüllt, zwischen denselben einzelne dunkle Körnchen. 2. Leeres Oicoid. 3. und 5. Zum Theile nur mit gelben Körnchen und einzelnen dunklen Pigmentkörnchen erfüllte Oicoide. 4. Freies Conglomerat von gelben Körnchen mit dunklen Pigmentpünktchen. 6. Ein röthlichgelber, rhombischer Krystall in einem Oicoide. 7. Freie Krystalle.

„ 2. Vergrösserung 408, alles wie bei Fig. 1.

1. Zum Theile zertrümmertes Oicoid, bei *a* ein gelbes Farbstoffkörnchen zur Hälfte ausser dem Oicoide. 2. Vollständig von gelben und gelbbraunen Körnchen erfülltes, durch Zusammenfliessen der Oicoide gebildetes, kugelförmiges Conglomerat. 3. Kleines, leeres Oicoid. 4. Leeres, kugelförmiges Oicoidconglomerat. 5. Nur zum Theile von gelben Körnchen und dunklen Pigmentkörnchen erfülltes, kugelförmiges Oicoidconglomerat. 6. Leeres, sehr grosses Oicoidconglomerat. 7. Freies Conglomerat gelber Körnchen und dunkler Pigmentkörnchen. 8. und 9. Unregelmässige Oicoidconglomerate, nur zum Theile von gelben und dunklen Pigmentkörnchen erfüllt.

„ 3. Vergrösserung 408, alles wie bei Figur 1.

1. Zwischen elastischen (*f*) und Bindegewebsfasern eingeschlossenes Conglomerat gelber und dunkler Pigmentkörnchen, umgeben von ungefärbten Körnchen, bei *o* intacte Oicoide. 2. Conglomerate gelber und dunkler Pigmentkörnchen zwischen Binde-

gewebe, bei *a* Conglomerat farbloser Körnchen. 3. Spindelförmige Conglomerate zwischen elastischen und Bindegewebsfasern, zur Hälfte aus gelben und dunklen, zur Hälfte aus farblosen Pigmentkörnchen bestehend.

Fig. 4. Alles wie bei Fig. 1.

1. Gelbe Körnchen haften an einer elastischen Faser. 2. Gelbe Körnchen incrustiren ein Bindegewebsbündel. 3. Bei *a* incrustiren gelbe Körnchen vollständig ein Bindegewebsbündel, so dass dieses daselbst vollständig gelb gefärbt erscheint. 4. Gelbe und dunkle Pigmentkörperchen kleben an einem Muskelbündel.

„ 5. Vergrösserung 48. Reichert, Obj. V, Ocul. III, Glycerinpräparat rührt vom Versuche I her. 1. Das ganze Gewebe ist durch diffus eingelagerte Massen schwach gelb gefärbt, bei *a* ist ein dunkelröthlich gelbes Conglomerat mit dunklen Pigmentkörnchen, bei *b* lichtgelb gefärbte Conglomerate. 2. Das ganze Gewebe durch eingelagerte Massen gelb gefärbt, in derselben sind zerstreute, ungefärbte Häufchen, z. B. bei *a*, bei *b*, ist ein dunkelgefärbtes Conglomerat mit dunklen Pigmentkörnchen.

„ 6. Alles wie bei Fig. 1, Präparat rührt vom Versuche II her. 1. bis 4. In dem durch eingelagerte Massen stark gelb gefärbten Geweben finden sich bei *a* dunkel rothbraune Massen.

„ 7. Alles wie bei Fig. 1. Im ungefärbten Gewebe ist ein grosses, schwach gelblich gefärbtes Conglomerat, welches zahlreiche dunkle Pigmentkörnchen enthält.

„ 8. Alles wie bei Fig. 1. 1. und 2. Kaum merkbar gelblich gefärbte Schollen mit zahlreichen dunklen Pigmentkörnchen.

„ 9. Vergrösserung 144. Reichert, Obj. VIII*a*, Ocul. III, Trockenpräparat rührt vom Versuche II her. Flach an die Glasfläche angetrocknete Blutkörperchen von gleicher Grösse. Bei *a* unverändert rothe, bei *b* gelbe Blutkörperchen, bei *c* gelbrothe und röthlichgelbe Übergangsarten.

„ 10. Alles wie bei Fig. 1. Glycerinpräparat rührt vom Versuche III her. Zwischen Bindegewebe und elastischen Fasern grünlichgelber Rest von Hämoglobinkrystallen mit dunklen Körnchen.

„ 11. Alles wie bei Fig. 10. Schwachgelbliche Reste von Blutkrystallen mit sehr dunklen Pigmentkörnchen.

Über das Verhalten der Gase zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen.

Von

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1888.)

Bei gewöhnlicher Temperatur einer Flüssigkeit, die unter dem Drucke p das Volumen v hat, nimmt das Product pv mit dem Drucke zu und ist also der Differentialquotient

$$\frac{d(pv)}{dp} = h$$

positiv. Es sei t die Temperatur und a der Ausdehnungscoëfficient der betrachteten Flüssigkeit, so hat man

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp},$$

wonach mit Hilfe experimenteller Daten sich ermitteln lässt, in welchem Sinne die das Verhalten zum Mariotte'schen Gesetze bezeichnende Grösse h mit der Temperatur wechselt.

Für gewöhnlich ist im flüssigen Zustande a positiv und nimmt durch Compression ab, jedoch so langsam, dass hierbei das Product apv immer noch zunimmt; es ist folglich dann $\frac{dh}{dt}$ positiv und h nimmt mit der Temperatur zu. Dies gilt nicht nur für gewöhnlichen, sondern auch für beliebig höheren Druck.

Steht die Flüssigkeit unter ihrem kritischen Drucke und erwärmt man dieselbe immer weiter, so wird mit Erreichung der kritischen Temperatur $h = -\infty$. Man sieht also, dass die Grösse h für jede Flüssigkeit, bei deren Erwärmung zuerst wachsend, endlich ein Maximum erreicht, dann abnimmt, bei einem gewissen Punkte (wo die Flüssigkeit das Mariotte'sche Gesetz

erfüllt) das Vorzeichen wechselt und weiterhin bis zur kritischen Temperatur immer stärker negativ wird.

Setzt man die Erwärmung der unter ihrem kritischen Drucke stehenden Flüssigkeit über die kritische Temperatur hinaus fort, so erlangt für die dann als gasförmig zu bezeichnende Substanz die negative Grösse h wieder einen endlichen Werth und hat also im kritischen Punkte ein Minimum überschritten. Vergrössert man den Druck, so bekommt auch das von h durch Erwärmung erreichte Minimum einen endlichen Werth; dieses Minimum nimmt also bei steigendem Drucke an Grösse zu, nähert sich auf solche Weise mehr und mehr der Nulle, erreicht diesen Werth endlich und wird für noch höhere Drucke positiv. Da für das Minimum von h, wobei

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d(apv)}{dp} = 0$$

wird, das Product apv für constante Temperatur ein Maximum und somit der Quotient

$$\frac{d^2h}{dp\,dt} = \frac{d^2(apv)}{dp^2}$$

negativ ist, so folgt, dass das Minimum von h bei einer desto höheren Temperatur eintritt, je grösser der obwaltende Druck wird. Für den Zustand, wo h als Minimum $= 0$ ist, sind daher Druck und Temperatur jedenfalls schon viel höher als im kritischen Punkte. Die Versuche Amagat's stimmen hiermit vollkommen überein.

Unter einem den kritischen nur wenig übersteigenden Drucke ist nach dem Gesagten das Minimum von h sehr stark negativ. Der Quotient $\frac{dh}{dt}$, welcher daselbst verschwindet, hat dann bei einer etwas tieferen Temperatur ein gleichfalls sehr stark negatives Minimum und bei einer etwas höheren Temperatur ein sehr stark positives Maximum. Mit Zunahme des Druckes wird dieses Maximum kleiner und somit ist der Quotient

$$\frac{d^2h}{dpdt} = \frac{d^2(apv)}{dp^2}$$

für dasselbe negativ, wonach dabei apv seinem Maximum entsprechend nahe steht.

Befindet sich eine Flüssigkeit in dem Zustande, wobei $\frac{dh}{dt}$ durch Erwärmung ein Maximum ist, und drückt man dieselbe dann immer stärker zusammen, indem man zugleich die Temperatur so wechseln lässt, dass $\frac{dh}{dt}$ immer ein Maximum und daher $\frac{d^2h}{dt^2} = 0$ bleibt, so nähert sich der dabei abnehmende maximale Werth von $\frac{dh}{dt}$ mehr und mehr der Nulle und man kann durch genügende Compression erzielen, dass wirklich

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d^2h}{dt^2} = 0$$

wird; dann befindet sich h in einem Halt- und Wendepunkte und es fällt das Minimum desselben mit einem Maximum zusammen.

Für grösseren Druck als im genannten Punkte ist $\frac{dh}{dt}$ selbst als Maximum negativ. Für kleineren Druck ist dieser Quotient als Maximum positiv und es gibt somit dann jedesmal zwei Temperaturen, wobei derselbe verschwindet; bei der tieferen ist h ein Minimum, bei der höheren ein Maximum. Durch Verminderung des Druckes gehen diese zwei Punkte immer weiter auseinander, indem das Minimum auf tiefere, das Maximum auf höhere Temperaturen fortrückt; sobald der Druck dem kritischen gleich wird, fällt das Minimum als negativ unendlich gross auf die kritische Temperatur, während das Maximum bei einer Temperatur hoch ober der kritischen eintritt.

Für Drucke zwischen dem kritischen und einer oberen Grenze hat demnach die Grösse h in ihrem ganzen Verlaufe zwei Maxima mit einem Minimum, dazwischen, welches bei Zunahme des Druckes, auf höhere Temperaturen fortrückend, von negativen zu positiven Werthen übergeht und endlich mit dem gleichzeitig auf tiefere Temperaturen herabgehenden oberen Maximum zusammentrifft; übersteigt der Druck die dazu

nöthige Höhe, so nimmt h von seinem noch verbleibenden unteren Maximum an mit steigender Temperatur ohne Unterbrechung ab.

Für Drucke unter dem kritischen ist h bei Sättigung des bezüglichen Dampfes negativ und nimmt bereits mit der Temperatur zu. In diesem Falle befinden sich für gewöhnlich ausser Wasserstoff alle Dämpfe und Gase. Für dieselben wird daher bei genügender Erwärmung $h = 0$, wobei das Mariotte'sche Gesetz gilt. Weiterhin wird h wie bei Wasserstoff eine positive Grösse, welche zuzunehmen fortfährt, bis sie endlich ein Maximum erreicht, nach dessen Überschreitung dieselbe mit wachsender Geschwindigkeit abnimmt. Man muss daher erwarten, dass bei weit genug fortgesetzter Erwärmung wieder $h = 0$ wird und somit eine neue Erfüllung des Mariotte'schen Gesetzes eintritt; mit Überschreitung dieses Punktes wird h wieder wie im gewöhnlichen Gaszustande negativ, welche Abweichung nun mit steigender Temperatur zunimmt.

In einer früheren Abhandlung[1] wurde gefunden, dass es für jedes Gas oberhalb seiner kritischen Temperatur bei einem den kritischen übersteigenden Drucke einen Zustand gibt, für welchen

$$h = \frac{dh}{dp} = 0$$

ist; hier hat pv einen Halt- und Wendepunkt und die bezügliche Temperatur ist die höchste, wobei $h = 0$ werden kann. Von diesem Punkte, wo ein Maximum und ein Minimum von pv zusammenfallen, gehen beide mit sinkender Temperatur auseinander, indem das Maximum auf kleineren und das Minimum auf grösseren Druck fortrückt. Von demselben Punkte aus wird $\frac{dh}{dp}$ bei constantem Drucke für tiefere Temperaturen positiv, für höhere negativ. Denkt man sich also Wasserstoff, dessen Temperatur für gewöhnlich schon höher als für den bezeichneten Zustand ist, in diesen versetzt und dann bei constantem Drucke soweit erwärmt, bis h nach Überschreitung seines Maximums

[1] Diese Sitzungsber. Bd. XCVI, S. 61—71.

abnehmend wieder $= 0$ wird, so ist dabei $\frac{dh}{dp}$ negativ und folglich pv ein Maximum. Weil h für Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur bei jedem Drucke positiv bleibt, muss es auch eine Temperatur geben, welche die niedrigste ist, wobei $h = 0$ werden kann; bei der bezüglichen Temperatur wird für $h = 0$ auch $\frac{dh}{dp} = 0$, einem neuen Halt- und Wendepunkte von pv entsprechend, wo ein Maximum und ein Minimum dieses Productes zusammenfallen, welche von hier aus mit steigender Temperatur auseinander gehen, indem das Maximum auf kleineren und das Minimum auf grösseren Druck fortrückt. Man sieht also, dass in diesem oberen Halt- und Wendepunkte von pv nicht nur die Temperatur, sondern auch der Druck höher ist als im unteren.

Nach dem Gesagten gibt es für jedes Gas ein Temperatur-Intervall, worin h bei jedem Drucke positiv bleibt und pv kein Maximum und kein Minimum hat. Beiderseits dieses Intervalls gibt es für jede Temperatur zwei Drucke, wobei $h = 0$ wird, indem pv für den kleineren derselben ein Maximum und für den grösseren ein Minimum ist; bei der unteren und bei der oberen Grenztemperatur fallen die bezüglichen zwei Drucke zusammen.

Es hat sich hier ergeben, dass die für gewöhnlichen Wasserstoff positive Grösse h bei einer gewissen Temperatur ein Maximum hat und dass diese Temperatur sich erniedrigt, wenn man den Druck vergrössert. In der That nimmt h nach Amagat's Versuchen für hinreichend comprimirten Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Erwärmung ab, d. h. bei solcher Compression ist

$$\frac{dh}{dt} = ah + pv\frac{da}{dp}$$

negativ. Von den zwei in dieser Gleichung rechts stehenden Gliedern ist das erste positiv und wird mit steigender Temperatur, wobei a und h abnehmen, immer kleiner, während das andere negativ ist und nach den bezüglichen Daten[1] numerisch zunimmt. Demgemäss wird $\frac{dh}{dt}$ mit steigender Temperatur stärker negativ, d. h. die Abnahme von

[1] Wied. Beibl. Bd. V, S. 420.

h ist eine beschleunigte, das Gas geht also bei Erwärmung mit wachsender Geschwindigkeit einem Punkte der Giltigkeit des Mariotte'schen Gesetzes zu. Vielleicht liegt es nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit, für erhitzten Wasserstoff wenigstens bei starker Compression die Giltigkeit jenes Gesetzes experimentell zu erzielen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Betrachtung des von mir schon früher[1] beschriebenen Ganges der Zusammendrückbarkeit *c*, wonach diese für die Gase bei entsprechend hoher Temperatur ein Minimum erreicht, gemäss der zwischen *c* und *h* obwaltenden Beziehung gleichfalls zu den vorstehenden Sätzen führt. Es ist klar, dass ein solcher Gang der Zusammendrückbarkeit und des Verhaltens zum Mariotte'schen Gesetze hinwieder einen eigenthümlichen Verlauf der Wärmeausdehnung bedingen wird.

---

[1] Diese Sitzungsber. Bd. XCVI, S. 1028—1035.

Studien über Reactionen des Chinolins.

II. Abhandlung

von

Prof. H. Weidel und **M. Bamberger.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1888.)

Vor einiger Zeit hat der Eine [1] von uns gezeigt, dass durch die Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Chinolin eine Condensation der beiden Körper unter Wasserstoffaustritt erfolgt und als Hauptproduct eine basische Verbindung entsteht, welche als Para-Amido-α-Phenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) erkannt wurde.

In der betreffenden Abhandlung ist hervorgehoben, dass auch die Homologen des Anilins mit Chinolin unter ähnlichen Verhältnissen Condensation erleiden. Versuche mit diesen Substanzen wurden angestellt, um zu entscheiden, ob diese eigenthümliche Reaction von weitergehender Anwendbarkeit sei, und um zu constatiren, in welcher Weise die substituirenden Gruppen den Verlauf der Reaction beeinflussen. Aus diesen Gründen haben wir eine Untersuchung des Verhaltens der Toluidine angestellt, und erlauben uns die hiebei erhaltenen Resultate in den folgenden Blättern mitzutheilen.

Einwirkung von Sauerstoff auf Chinolin bei Gegenwart von salzsaurem Orthotoluidin.

In ein Gemisch von nahezu gleichen Theilen entwässertem Chinolin und trockenem salzsaurem Orthotoluidin mit etwas platinirtem Asbest, welches auf 180—190° C. erhitzt war, wurde langsam Sauerstoff eingeleitet. Die Temperatur wurde schliesslich

[1] Monatshefte für Chemie 1887, S. 120.

während einiger Stunden auf 200—205° C. erhalten. (Die Einwirkung wird so lange vorgenommen bis die Masse zähflüssig und dunkelroth erscheint.)

Dieselben Erscheinungen, wie sie bei der Gewinnung des Para-Amido-α-Phenylchinolins (l. c.) beobachtet wurden, konnten auch hier wahrgenommen werden. Ebenso haben wir, wie dort angegeben, die Aufarbeitung und Reinigung der Reactionsmasse durchgeführt und verweisen wir in Bezug der Details, auf die in der genannten Abhandlung gegebenen Vorschriften.

Nach der Entfernung des unveränderten Toluidins und Chinolins hinterbleibt ein lichtbraun gelb gefärbtes Harz, welches nach entsprechender Reinigung (partielles Fällen mit Kochsalz) endlich ein basisches Rohproduct liefert, welches in verdünnter Salzsäure gelöst bei entsprechender Concentration eine Krystallisation (*A*) liefert, die durch Absaugen von der dicklichen, gelbrothgefärbten Mutterlauge (*B*) getrennt werden kann.

Durch Zugabe von Ammoniak zu der wässerigen Lösung, der mehrmals aus Salzsäure umkrystallisirten Ausscheidung (*A*) wird endlich eine gut krystallisirende Base gewonnen, die wir als Pseudoflavanilin bezeichnen wollen und welche, wie die später zu beschreibenden Reactionen zeigen werden, als *p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin zu betrachten ist. Der mit (*B*) bezeichnete Theil enthält noch eine bedeutende Menge der Base, die aber nicht so einfach abzuscheiden ist, weil diese Lauge selbst bei längerem Stehen nichts Krystallinisches abscheidet. Die Aufarbeitung gelingt durch das folgende Verfahren: Die wässerige Lösung von *B* wird mit Ammoniak zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt die Base leicht und vollständig auf. (Die gelbbraune Lösung zeigt eine prachtvolle blaue Fluorescenz.) Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein braungelb gefärbter Syrup, welcher nicht krystallisirt und beim Stehen über Schwefelsäure zu einer firnissartigen Masse eintrocknet. Diese wird nun aus einer kleinen Retorte im Vacuum destillirt. Der erst übergehende Antheil ist dünnflüssig, besitzt einen chinolinartigen Geruch und ist ziemlich luftempfindlich (die Zusammensetzung dieses Körpers konnte nicht ermittelt werden, da die verfügbare Quantität für weitere Reinigung unzureichend war), weiterhin destillirt ein dickes

röthlichgelbes Öl (*a*), welches meist schon im Retortenhalse zu krystallisiren beginnt, schliesslich entwickeln sich schwere weisse Dämpfe und färbt sich der Retorteninhalt dunkel. Nun unterbricht man die Destillation. Der Rückstand, der Quantität nach nicht sehr erheblich, ist von braunschwarzer Farbe und lieferte keine charakterisirbare Substanzen bei den Reinigungsversuchen, die wir anstellten.

Das Product *a* kann durch wiederholtes Destilliren im luftverdünnten Raume endlich als eine lichtgelb gefärbte, harzige Masse erhalten werden, die in verdünnter Salzsäure gelöst, nach dem Concentriren eine reichliche Krystallisation liefert, welche identisch mit der Ausscheidung *A* ist, mit dieser vereint und weiter verarbeitet wird.

Pseudoflavanilin.

Man scheidet dasselbe aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung der gereinigten Salzsäureverbindung (*A*) mit Ammoniak aus. Es entsteht, wenn die Flüssigkeit gut gekühlt war, eine gelblichweisse Emulsion, die erst nach einiger Zeit die Base in feinen, schwach glänzenden, gelben Nadeln liefert. Diese werden durch Filtration und Waschen mit kaltem Wasser von der Lauge befreit und dann aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt. In diesem Lösungsmittel ist das Pseudoflavanilin zwar sehr schwierig löslich, es scheidet sich aber beim Erkalten völlig rein in nahezu farblosen, haarförmigen, biegsamen Kryställchen ab. Leicht löslich, fast zerfliesslich ist die Base in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.

Die Substanz ist isomer mit dem von O. Fischer[1] entdeckten Flavanilin und zeigt mit diesem in vielen Eigenschaften auch grosse Ähnlichkeit. So färbt sich dasselbe beim Liegen an der Luft durch den Einfluss der Kohlensäure gelb. Es liefert wie das Flavanilin zwei Reihen von Salzen, von welchen jene mit 1 Molekül Säure ein bedeutendes Färbevermögen (insbesonders für Seide) besitzen.

Der Schmelzpunkt des Pseudoflavanilins wurde zu 112° C. (uncorr.) gefunden. Beim weiteren Erhitzen verflüchtigt sich die

[1] Sitzungsber. der königl. bayer. Akad. 1885, S. 333.

Base, erleidet aber eine theilweise Zersetzung, nur im luftverdünnten Raume (60 *mm*) ist sie destillirbar. Das Pseudoflavanilin ist das einzige charakterisirbare Product, welches wir nach beendeter Reaction aus der Schmelze isoliren konnten, denn die braunroth gefärbten Niederschläge, welche wir bei der partiellen Fällung mit Kochsalz erhielten, widerstanden bis jetzt allen Reinigungsversuchen, so dass wir eine Bearbeitung dieser Producte vorläufig aufgaben.

Die Ausbeute an vollkommen reinem Flavanilin betrug 20 Procent der theoretischen.

Die Analysen der krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferten Werthe, welche mit der aus der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2690 *g* Substanz gaben 0·8070 *g* Kohlensäure und 0·1445 *g* Wasser.
II. 0·2302 *g* „ „ 0·6933 *g* „ „ 0·1259 *g* „
III. 0·2925 *g* „ „ 32 cm^3 Stickstoff bei 743 *mm* und 26° C.

	In 100 Theilen:			$C_{16}H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	
C	81·81	82·13	—	82·05
H	5·96	6·07	—	5·98
N	—	—	11·86	11·96

Die Formel des Pseudoflavanilins haben wir durch die Untersuchung einiger Salze und Verbindungen verificirt.

Zweifach salzsaures Pseudoflavanilin. Diese Verbindung bildet sich beim Auflösen der Base in concentrirter Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln ab. Die Verbindung ist sehr labil und erleidet sowohl beim Auflösen in Wasser, als auch durch die Einwirkung von feuchter Luft oder durch höhere Temperatur (100°) Zersetzung. Eine Chlorbestimmung in der im Vacuum über Kalk getrockneten Verbindung ergab:

0·3277 *g* Substanz gaben 0·3092 *g* Chlorsilber.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl$
Cl	23·34	23·12

Salzsaures Pseudoflavanilin. Dasselbe entsteht beim Auflösen der zweifach salzsauren Verbindung in heissem Wasser.

Die Lösung besitzt eine prächtig gelbe Farbe und scheidet beim allmäligen Verdunsten kleine, röthlichgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, leicht aber in der Wärme löslich. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz erwies sich krystallwasserhältig und gab bei 100° getrocknet, folgende Werthe:

0·3785 *g* Substanz gaben 0·1995 *g* Chlorsilber.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + HCl$
Cl	12·99	13·12

Die Wasserbestimmung ergab:

0·4330 *g* Substanz verloren bei 100° C., 0·0530 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + HCl + 2H_2O$
H_2O	12·14	11·74

Platindoppelverbindung. Beim Vermischen heisser Lösungen von Platinchlorid und Pseudoflavanilin in mässig verdünnter Salzsäure scheidet sich beim Abkühlen ein Haufwerk von feinen, zu Drusen vereinten Krystallnadeln ab, welche eine lichtorangerothe Farbe besitzen. Die Verbindung wird auch von heissem Wasser nicht zersetzt. Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·4895 *g* Substanz gaben 0·1475 *g* Platin.
II. 0·3150 *g* „ „ 0·4220 *g* Chlorsilber.

	In 100 Theilen:		$C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	30·13	—	30·20
Cl	—	33·11	33·11

Wie die Wasserbestimmung zeigt, enthält die lufttrockene Verbindung 3 Moleküle Wasser.

0·5240 *g* Substanz verloren bei 105° C., 0·0345 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$
H_2O	7·04	7·73

Acetylproduct. Pseudoflavanilin löst sich in Essigsäureanhydrid mit röthlichgelber Farbe auf, welche beim Erwärmen

in Lichtweingelb übergeht. Beim Abkühlen scheidet sich die Acetylverbindung in fast weissen Krystallen ab, die durch Absaugen von der Lauge, welche nur geringe Mengen der Substanz enthält, getrennt werden kann. Sie ist in absolutem Alkohol in der Siedhitze leicht löslich und krystallisirt beim langsamem Verdunsten desselben in farblosen, dünnen, schwach glänzenden Blättchen aus. Das Acetpseudoflavanilid wird auch von Äther, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 176—177° C. (uncorr.).

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Productes ergab:

0·2960 *g* Substanz gaben 0·8470 *g* Kohlensäure und 0·1550 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{13}N_2(C_2H_3O)$
C	78·04	78·26
H	5·81	5·79.

Der Weg, den wir einschlugen, um die Constitution des Pseudoflavanilins zu ermitteln, war gleich dem, der bei der Untersuchung des Par-Amido-α-Phenylchinolin eingehalten wurde und dort zu befriedigenden Resultaten führte. Desshalb haben wir zunächst aus dem vorliegenden Amidoproduct durch Einwirkung van Kaliumnitrit die entsprechende Oxyverbindung dargestellt, welche wir als

Pseudoflavenol

bezeichnen wollen.

Die in Eis gekühlte Lösung des Pseudoflavanilins in concentrirter Salzsäure liefert beim Zusammenbringen mit der berechneten Menge Kaliumnitrit zunächst eine Diazoverbindung, die durch anhaltendes Kochen in das Oxyproduct übergeführt wird. Bei der Darstellung des Paroxy-α-Phenylchinolins ($C_{15}H_{11}NO$)[1] wurde beobachtet, dass neben dem Oxyproduct eine Nitroverbindung ($C_{15}H_{10}(NO_2)NO$) und ein Dioxy-α-Phenylchinolin entsteht.

Auch hier werden neben dem Pseudoflavenol zwei analoge Producte constant erzeugt, von welchen das Phenol in der dort beschriebenen Weise getrennt werden kann. Die stark saure Lösung der drei Verbindungen, die man nach beendeter Umsetzung mit Kaliumnitrit erhält, wird mit einem Überschuss von

[1] Monatshefte für Chemie 1887, S. 138.

Kalilauge in der Hitze versetzt. Dadurch scheidet sich das Oxypseudoflavenol (*a*) ab, welches durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann.

In die ausgeschüttelte, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch unreines Pseudoflavenol (*b*) abgeschieden wird. Die gelbgefärbte, von *b* filtrirte Lösung gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Nitropseudoflavenol (*c*) leicht an Äther beim Schütteln ab.

Das Pseudoflavenol, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Ausscheidung (*b*) aus absolutem Alkohol leicht rein gewonnen werden kann, stellt ein Krystallaggregat dar, das aus kleinen farblosen, glänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen besteht, die in heissem Alkohol leicht, schwieriger in Äther, Benzol und Chloroform löslich sind. Das Pseudoflavenol wird sowohl von verdünnten Säuren, als auch von Alkalien, nicht aber von den kohlensauren Salzen des Natriums oder Kaliums gelöst. Der Schmelzpunkt dieser nicht unzersetzt destillirbaren Verbindung liegt bei 195—196° C. (uncorr.). Zur Analyse diente eine bei 100° C. getrocknete Substanz, dieselbe lieferte mit der Formel $C_{16}H_{13}NO$ übereinstimmende Werthe.

I. 0·2520 *g* Substanz gaben 0·7510 *g* Kohlensäure und 0·1295 *g* Wasser
II. 0·2885 *g* „ „ 15·5 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 752 *mm*

	In 100 Theilen:		$C_{16}H_{13}NO$
	I.	II.	
C	81·27	—	81·70
H	5·70	—	5·53
N	—	6·08	5·95.

Die Ausbeute an Flavenol ist sehr gut und beträgt circa 80% der Theoretischen.

Behufs genauerer Charakterisirung haben wir einige Verbindungen des Pseudoflavenols untersucht.

Salzsaures Pseudoflavenol. Die Lösung des Pseudoflavenols in verdünnter heisser Salzsäure scheidet beim Erkalten lichtcitronengelbe, feine, verfilzte Krystallnadeln ab, welche Krystallwasser enthalten. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich. Die Chlorbestimmung ergab:

0·3785 *g* Substanz gaben 0·1995 *g* Chlorsilber.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{13}NO+HCl$
Cl	12·99	13·07.

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die lufttrockene Substanz 2 Moleküle Wasser enthält.

0·4330 *g* Substanz verloren bei 100° C., 0·0530 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{13}NO+HCl+2H_2O$
H_2O	12·24	11·70.

Platindoppelverbindung. Dieselbe stellt ein glanzloses, hellgelb gefärbtes, lockeres Krystallpulver dar, welches aus feinen Krystallnadeln besteht, die aus einer Lösung des Pseudoflavenols in mässig verdünnter Salzsäure auf Zugabe von Platinchlorid ausfallen. Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2985 *g* Substanz gaben 0·0660 *g* Platin.
II. 0·4235 *g* „ „ 0·4105 *g* Chlorsilber.

	In 100 Theilen: I.	II.	$2(C_{16}H_{13}NO+HCl)+PtCl_4$
Pt	22·11	—	22·09
Cl	—	23·96	24·22.

Acetylproduct. Dieses wurde in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen des Pseudoflavenols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Die Einwirkung ist bald beendet. Nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids wird das in Wasser unlösliche Acetylproduct mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in farblosen, glasglänzenden, monoklinen Krystalltafeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 106° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab:

0·2350 *g* Substanz gaben 0·6735 *g* Kohlensäure und 0·1155 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{12}N—O—C_2H_3O$
C	78·16	77·97
H	5·46	5·41.

Nitropseudoflavenol. Bei der Darstellung des Pseudoflavenols aus dem Pseudoflavanilin entsteht, wie schon bemerkt, als Nebenproduct eine Nitroverbindung (*c*), welche nach der Analyse als Mononitropseudoflavenol betrachtet werden muss. Die Reinigung der Ausscheidung *c* wird durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus Alkohol bewerkstelligt. Schliesslich wird die Verbindung in Form kleiner seidenglänzender Krystallnadeln erhalten. Sie ist in kohlensaurem Natron löslich und scheidet beim Abdampfen eine Natronverbindung ab, welche eine dunkelrosenrothe Farbe besitzt. Der Schmelzpunkt wurde zu 160° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz muss mit Bleichromat ausgeführt werden.

I. 0·2790 *g* Substanz gaben 0·7080 *g* Kohlensäure und 0·1150 *g* Wasser.
II. 0·2805 *g* „ „ 25·5 cm^3 Stickstoff bei 750 *mm* und 26° C.

	In 100 Theilen:		$\underbrace{C_{16}H_{12}(NO_2)NO}$
	I.	II.	
C	69·20	—	68·57
H	4·57	—	4·28
N	—	9·75	10·00.

Das Nitroproduct tritt bei der Darstellung des Pseudoflavenol nur in geringen Mengen auf, und wir konnten daher mit dem verfügbaren Material nur die Zusammensetzung des Körpers feststellen.

Oxypseudoflavenol. Dieses ist das zweite mit (*a*) bezeichnete Nebenproduct, welches bei der Darstellung des Pseudoflavenols gewonnen wird. Behufs Reindarstellung wird die Ausscheidung (*a*) in kaltem Benzol gelöst (hiedurch werden kleine Mengen des Phenols entfernt). Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibende Rückstand wird aus einer kleinen Retorte destillirt. Das Destillat, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, wird einige Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Oxypseudoflavenol bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren unlöslich sind. Der Schmelzpunkt der leicht flüchtigen Verbindung liegt bei 89° C. (uncorr.). Leider war die Menge des Oxypseudoflavenols, die wir gesammelt haben, zu gering für eine ausführliche Unter-

suchung, und desshalb müssen wir es dahingestellt sein lassen, wie sich die Oxydation des Pseudoflavenols durch die Einwirkung der salpetrigen oder Salpetersäure vollzieht.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2615 *g* Substanz gaben 0·7345 *g* Kohlensäure und 0·1285 *g* Wasser.
II. 0·2135 *g* „ „ 10·3 *cm*³ Stickstoff bei 749 *mm* und 17·4° C.

	In 100 Theilen: I.	II.	$C_{16}H_{13}NO_2$
C	76·60	—	76·49
H	5·45	—	5·17
N	—	5·52	5·57.

Die Constitution des Pseudoflavenols, respective die des Pseudoflavanilins, ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

Oxydation des Pseudoflavenols.

Eine Lösung des Pseudoflavenols in verdünnter Schwefelsäure wird bei anhaltendem Kochen mit Chromsäurelösung oxydirt und bildet eine Säure, deren Reindarstellung in der bei der Untersuchung des Paroxy-α-Phenylchinolins beschriebenen Art am zweckmässigsten vorgenommen wird. Das gereinigte Oxydationsproduct hat den Schmelzpunkt von 156·8° C., hat saure Eigenschaften, gibt mit Eisensulfat eine rothe Reaction und liefert beim Erhitzen für sich oder gemengt mit Kalk Chinolin und ist demnach identisch mit Chinaldinsäure, auf eine Analyse wurde verzichtet. Die Ausbeute ist nicht sehr beträchtlich.

Reduction des Pseudoflavenols mit Zinkstaub.

Bei der Destillation von 1 Theil Pseudoflavenol und 30 Theilen Zinkstaub wird aus demselben eine Base $C_{16}H_{11}N$ erhalten, welche entsprechend der gewählten Bezeichnung „Pseudoflavolin" genannt werden soll. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt jedoch nicht in quantitativer Ausbeute, weil neben diesem Producte noch andere Substanzen entstehen. Beim Erhitzen des Gemisches im Wasserstoffstrom beobachtet man, dass anfänglich ein chinolinartig, dann ein dickliches, erstarrendes Öl übergeht und endlich destillirt, bevor die Bildung von uncondensirbaren Dämpfen eintritt, eine Substanz, die einen entschieden phenolartigen Geruch

besitzt. In der That besteht das Rohdestillat aus: Pseudoflavolin, Orthokresol und Chinolin. Die Trennung dieser Körper wurde folgendermassen durchgeführt: Das in verdünnter Salzsäure aufgelöste Destillat schüttelt man mit Äther, welcher beim Verdunsten eine ölige Substanz (a_1) hinterlässt. Die von (a_1) befreite Flüssigkeit wird, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch man das Chinolin (b_1) entfernt. Der Destillationsrückstand wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben erhält man eine ölige Masse (c_1).

Das zunächstölige Product (a_1) wird mehrmals aus einem Retörtchen fractionirt. Auf diese Art wird endlich ein farbloses Öl erhalten, welches in Eis gestellt nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 32° C. Die wässerige Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine äusserst schwache violette Färbung. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse bestätigt die Identität dieser Verbindung mit Orthokresol.

0·2297 *g* Substanz gaben 0·6509 *g* Kohlensäure und 0·1589 *g* Wasser.

In 100 Theilen:		$\underbrace{C_7H_8O}$
C	77·29	77·77
H	7·68	7·40.

Das Destillat (b_1) wurde mit Salzsäure versetzt, concentrirt und hierauf mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein Platindoppelsalz aus, welches einen Platingehalt erwies, der die Identität mit dem Chlorplatinat des Chinolins sicherstellte. Die Quantitäten von Orthokresol und Chinolin, die aus dem Pseudoflavenol entstehen, sind nicht bedeutend, bedingen aber doch die geringe Ausbeute an Pseudoflavolin, welches in dem ätherischen Verdunstungsrückstande (c_1) enthalten ist. Derselbe wird zunächst durch fractionirtes Destilliren gereinigt. Man erhält so ein fast farbloses Öl, welches krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden von einer unbedeutenden Menge eines flüssigen Nebenproductes durch Absaugen getrennt und hierauf aus Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich das Pseudoflavolin in farblosen, dem α-Phenylchinolin ähnlichen seidenglänzenden Nadeln ab, die unzersetzt flüchtig sind und bei 77° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Ein Platindoppelsalz, welches wir durch Fällung einer Lösung der Base in Salzsäure mit Platinchlorid hergestellt haben, wurde nach dem Umkrystallisiren in Form kleiner, glänzender, orangegelber Krystalle, die einen tafelförmigen Habitus besitzen, erhalten.

Die bei 105° C. getrocknete Doppelverbindung gab folgende Werthe:

I. 0·3389 *g* Substanz gaben 0·0775 *g* Platin.
II. 0·4471 *g* „ „ 0·4562 *g* Chlorsilber.

	In 100 Theilen:		$2(C_{16}H_{13}N+HCl)+PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	22·86	—	22·93
Cl	—	25·24	25·13.

Eine kleine Probe des Pseudoflavolins wurde in schwefelsaurer Lösung oxydirt und gab Chinaldinsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt und durch ihre Eisenreaction erkannt wurde.

Hydropseudoflavenol.

Aus dem Paraoxy-α-Phenylchinolin lässt sich, wie seinerzeit mitgetheilt, leicht ein Tetrahydroproduct gewinnen, welches geeignet war für die Bestimmung der Stellung der OH-Gruppe, desshalb haben wir auch versucht, aus dem Pseudoflavenol eine Hydrobase herzustellen und haben gefunden, dass die Bildung derselben sehr glatt erfolgt, wenn die Lösung des Pseudoflavenols in verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge Zinn behandelt wird.

Da die salzsaure Hydroverbindung keine Doppelverbindung mit Zinnchlorür gibt und ziemlich schwer in concentrirter Salzsäure löslich ist, so scheidet sich dieselbe als gelblichweisses, sandiges Krystallpulver zum grössten Theile ab, wenn die Lösung nach beendeter Einwirkung concentrirt wird.

Nach entsprechender Reinigung (Ausfällen des Zinns) wird die Salzsäureverbindung in fast farblosen, schwach glänzenden Krystallkörnern erhalten, die beim Liegen an der Luft sich gelb färben. Die Substanz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung wird sowohl durch Eisenchlorid, als auch durch concentrirte Salpetersäure blutroth gefärbt. Die Reaction ist sehr empfindlich.

Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers, der unzweifelhaft eine Tetrahydroverbindung darstellt, haben wird nicht ausgeführt, sondern haben gleich durch die

Oxydation mit schmelzendem Kali

versucht, eine Ortsbestimmung der OH-Gruppe in Pseudoflavenol durchzuführen.

Zum Verschmelzen haben wir direct die Salzsäureverbindung der Hydrobase verwendet und darauf die zwanzigfache Menge Ätzkali wirken lassen.

Die Reaction tritt erst bei sehr hoher Temperatur ein und es muss grosse Vorsicht verwendet werden, um ein totales Verbrennen der Substanz zu vermeiden.

Nach beendeter Oxydation wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. (Bei gelungener Operation scheiden sich durch das Ansäuern nur wenig humöse Flocken aus.)

Nach dem Abjagen des Äthers hinterbleibt ein Syrup, der gleich in Wasser gelöst und in der Siedhitze mit Calciumcarbonat neutralisirt wird. Die von harzigen Zersetzungsproducten filtrirte, fast farblose Lösung der Kalksalze haben wir mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein lichtgelb gefärbter Syrup zurück, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Durch mehrmaliges fractionirtes Krystallisiren der abgesaugten Krystallmasse aus siedendem Wasser kann eine schwer lösliche Säure (a_2) von einer leichter löslichen Substanz (b_2) abgetrennt werden.

Die nur in siedendem Wasser lösliche Säure (a_2) ist α-Oxyisophtalsäure, welche wir endlich in weissen Nädelchen erhalten haben, die sich bei 285° noch nicht verflüssigten und deren Lösung mit Eisenchlorid eine kirschrothe Farbenreaction gab, kurz alle Eigenschaften besass, die Ost[1] und Tiemann und Reimer[2] als Merkmale für diese Substanz angeben.

[1] Journal für praktische Chemie [2] 14, S. 99 u. 15, S. 305.

[2] Berl. Ber. 1887, S. 1571.

Die Analyse ergibt Werthe, welche mit der Formel $C_8H_6O_5$ übereinstimmen.

0·2285 *g* Substanz gaben 0·4397 *g* Kohlensäure und 0·0704 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_8H_6O_5$
C	52·48	52·74
H	3·42	3·29.

Der mit (b_2) bezeichnete Theil enthält Paraoxybenzoesäure und kleine Quantitäten Salicylsäure. Die Trennung der letzteren wurde durch Extraction des Trockenrückstandes mit Chloroform bewerkstelligt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine äusserst geringe Menge eines krystallinischen Rückstandes, der den qualitativen Reactionen nach (Eisenreaction) sich als Salicylsäure erwies.

Der in Chloroform unlösliche Theil wurde in bekannter Weise (partielle Fällung mit Bleizucker) gereinigt und gab schliesslich eine Krystallmasse, deren Schmelzpunkt zu 209° C. (uncorr.) gefunden wurde. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid beim Stehen einen braungelben Niederschlag. Die Analyse der krystallwasserhältigen bei 100° getrockneten Verbindung lieferte Zahlen, welche die Identität mit Paraoxybenzoesäure ausser Frage stellen.

0·2408 *g* Substanz gaben 0·5366 *g* Kohlensäure und 0·0985 *g* Wasser.

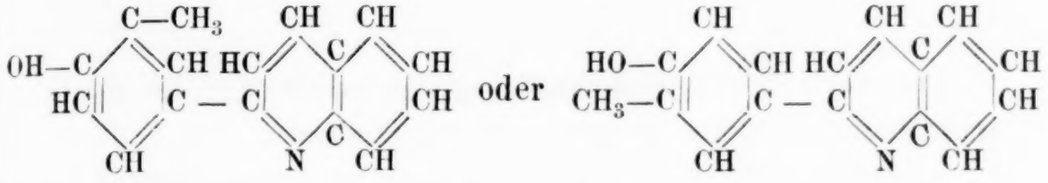
	In 100 Theilen:	$C_7H_6O_3$
C	60·78	60·86
H	4·51	4·34.

Die Paraoxybenzoesäure, die sich in überwiegender Menge bei der Oxydation des Hydropseudoflavenol mit schmelzendem Kali bildet, verdankt ihre Entstehung offenbar der vorher gebildeten α-Oxyisophtalsäure, welche, wie durch Ost [1] nachgewiesen wurde, beim Erhitzen ihres Trikaliumsalzes in Paraoxybenzoesäure zerfällt.

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche, die wir mit dem Pseudoflavenol und dessen Derivaten ausgeführt haben, erlauben

[1] Journal für praktische Chemie [2] 15, S. 306.

die Aufstellung einer Constitutionsformel. Denn die Bildung von Chinaldinsäure aus dem Pseudoflavenol, respective aus Pseudoflavanilin beweist, dass bei der Condensation der Eintritt des Toluidinrestes im Pyridinkern des Chinolins an der α-Stelle erfolgt. Weiters beweist die Entstehung der Paraoxybenzoesäure und noch vielmehr die der α-Oxyisophtalsäure, welche, wie bekannt, die Stellung 1, 3, 4 besitzt, dass die OH-Gruppe im Pseudoflavenol, respective die NH_2-Gruppe im Pseudoflavanilin sich in der Parastellung befindet; demnach kann die Constitution nur durch die



Formeln zum Ausdrucke gebracht werden.

Wenn es auch vorläufig nicht gelingt, zu entscheiden, welche von beiden Formeln als endgiltiger Ausdruck des thatsächlichen Verhältnisses anzusehen ist, so muss jedenfalls das Pseudoflavenol (von der Bindungsstelle aus gerechnet) als *p*-Oxy-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin betrachtet werden.

Verhalten der Gemische von Chinolin mit salzsaurem Meta- oder Paratoluidin bei der Einwirkung von Sauerstoff.

Die Condensation des Orthotoluidins, als auch die des Anilins mit Chinolin sind, wie die Untersuchungen gezeigt haben, im gleichen Sinne verlaufen, denn in beiden Fällen erfolgt eine Vereinigung der Reste an der α-Stelle im Pyridinkern des Chinolins und ist die NH_2-Gruppe zur Bindungsstelle in die Parastellung getreten. Es war demnach zu erwarten, dass aus dem Metatoluidin bei gleicher Behandlungsweise eine analog constituirte Verbindung entsteht, während das Paratoluidin kein, oder ein in Beziehung auf seine Constitution völlig verschiedenes Condensationsproduct geben müsste.

Die Versuche, die wir mit dem Gemisch von salzsaurem Metatoluidin und Chinolin ausführten, haben denn auch gezeigt, dass unter ähnlichen Bedingungen ein Condensationsproduct (Amidoproduct) in reichlicher Menge gewonnen wird, aus welchem wir durch Oxydation Chinaldinsäure erhalten haben.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Körpers müssen wir uns auf spätere Zeit versparen, da wir uns die erforderlichen Mengen des sehr kostbaren Metatoluidins noch nicht verschaffen konnten. Aus salzsaurem Paratoluidin konnten wir weder bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen, noch unter variirten Verhältnissen charakterisirbare Producte erhalten. Wir sahen nur harzige Producte entstehen, aus welchen charakterisirbare Individuen nicht isolirt werden konnten. Es scheint demnach, dass die Para-Amidoverbindung in dieser Richtung nicht reactionsfähig ist.

Die vorstehende Untersuchung hat, wenn wir die hauptsächlichsten Resultate zusammenfassen, ergeben:

1. Durch Erhitzen eines Gemisches von salzsaurem Orthotoluidin und Chinolin bei Zutritt von Sauerstoff wird ein als Pseudoflavanilin bezeichnetes Condensationsproduct ($C_{16}H_{14}N_2$) gebildet, welches durch salpetrige Säure in ein entsprechendes, als Pseudoflavenol bezeichnetes Oxyproduct ($C_{16}H_{12}N—OH$) übergeführt wird.

2. Das Pseudoflavenol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Chinaldinsäure ($C_{10}H_7NO_2$). Das aus dem Pseudoflavenol leicht herstellbare Hydroproduct gibt bei der Oxydation mit schmelzendem Kali ein Gemisch von Paraoxybenzoesäure und α-Oxyisophtalsäure.

3. Aus den Oxydationsversuchen geht hervor, dass das Pseudoflavanilin als *p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin zu betrachten ist, und weiters, dass die Condensation im selben Sinne verlauft, wie sie zwischen Anilin und Chinolin beobachtet wurde.

4. Das Metatoluidin liefert unter ähnlichen Verhältnissen ein ähnliches Condensationsproduct, während das Paratoluidin nicht reactionsfähig ist.

Über das Hämatoporphyrin

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1888.)

In zwei, in dem Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie[1] und auch im Auszuge in den berl. chem. Berichten[2] erschienenen Publicationen haben wir die Resultate unserer Untersuchungen über den Blutfarbstoff mitgetheilt, die wir hier zum leichteren Verständniss des Nachfolgenden recapituliren.

Wir haben gezeigt: 1. Dass die Hämoglobinkrystalle durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht allein unter Aufnahme von Sauerstoff, sondern auch des Wassers in einen Eiweisskörper — das Globin — und den farbigen Bestandtheil — das Hämatin — zerfallen. Die Menge des dabei aufgenommenen Sauerstoffs wurde in unserem Laboratorium vor kurzem durch Herrn Dr. Lebensbaum[3] bestimmt, wonach 100 *g* trockenen Oxyhämoglobins beim Zerfall in Eiweiss und Hämatin 1,1 *g* O_2 absorbiren.

2. Dass bei der Spaltung des Hämoglobins durch Salzsäure in amylalkoholischer Lösung der farbige Bestandtheil des Hämoglobins in Form der bekannten Teichmann'schen Krystalle erhalten wird.

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Krystalle — des Hämins — haben wir = $(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4C_5H_{12}O$ gefunden. Der Amylalkoholgehalt der Krystalle war ein constanter und liess

---

[1] Bd. 18, S. 401; Bd. 20, S. 325.

[2] Berl. chem. Ber., Jahrg. 1884. S. 2267.

[3] Diese Berichte, Bd. 95, Jahrg. 1887.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Körpers müssen wir uns auf spätere Zeit versparen, da wir uns die erforderlichen Mengen des sehr kostbaren Metatoluidins noch nicht verschaffen konnten. Aus salzsaurem Paratoluidin konnten wir weder bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen, noch unter variirten Verhältnissen charakterisirbare Producte erhalten. Wir sahen nur harzige Producte entstehen, aus welchen charakterisirbare Individuen nicht isolirt werden konnten. Es scheint demnach, dass die Para-Amidoverbindung in dieser Richtung nicht reactionsfähig ist.

Die vorstehende Untersuchung hat, wenn wir die hauptsächlichsten Resultate zusammenfassen, ergeben:

1. Durch Erhitzen eines Gemisches von salzsaurem Orthotoluidin und Chinolin bei Zutritt von Sauerstoff wird ein als Pseudoflavanilin bezeichnetes Condensationsproduct ($C_{16}H_{14}N_2$) gebildet, welches durch salpetrige Säure in ein entsprechendes, als Pseudoflavenol bezeichnetes Oxyproduct ($C_{16}H_{12}N—OH$) übergeführt wird.

2. Das Pseudoflavenol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Chinaldinsäure ($C_{10}H_7NO_2$). Das aus dem Pseudoflavenol leicht herstellbare Hydroproduct gibt bei der Oxydation mit schmelzendem Kali ein Gemisch von Paraoxybenzoesäure und α-Oxyisophtalsäure.

3. Aus den Oxydationsversuchen geht hervor, dass das Pseudoflavanilin als *p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin zu betrachten ist, und weiters, dass die Condensation im selben Sinne verlauft, wie sie zwischen Anilin und Chinolin beobachtet wurde.

4. Das Metatoluidin liefert unter ähnlichen Verhältnissen ein ähnliches Condensationsproduct, während das Paratoluidin nicht reactionsfähig ist.

Über das Hämatoporphyrin

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1888.)

In zwei, in dem Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie[1] und auch im Auszuge in den berl. chem. Berichten[2] erschienenen Publicationen haben wir die Resultate unserer Untersuchungen über den Blutfarbstoff mitgetheilt, die wir hier zum leichteren Verständniss des Nachfolgenden recapituliren.

Wir haben gezeigt: 1. Dass die Hämoglobinkrystalle durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht allein unter Aufnahme von Sauerstoff, sondern auch des Wassers in einen Eiweisskörper — das Globin — und den farbigen Bestandtheil — das Hämatin — zerfallen. Die Menge des dabei aufgenommenen Sauerstoffs wurde in unserem Laboratorium vor kurzem durch Herrn Dr. Lebensbaum[3] bestimmt, wonach 100 *g* trockenen Oxyhämoglobins beim Zerfall in Eiweiss und Hämatin 1,1 *g* O_2 absorbiren.

2. Dass bei der Spaltung des Hämoglobins durch Salzsäure in amylalkoholischer Lösung der farbige Bestandtheil des Hämoglobins in Form der bekannten Teichmann'schen Krystalle erhalten wird.

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Krystalle — des Hämins — haben wir = $(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4C_5H_{12}O$ gefunden. Der Amylalkoholgehalt der Krystalle war ein constanter und liess

[1] Bd. 18, S. 401; Bd. 20, S. 325.

[2] Berl. chem. Ber., Jahrg. 1884. S. 2267.

[3] Diese Berichte, Bd. 95, Jahrg. 1887.

sich durch anhaltendes Waschen mit Alkohol oder Äther nicht entfernen. Erst beim Trocknen der Krystalle im Luftbade bis zu constantem Gewicht bei 130—135° verlieren die Krystalle den Amylalkohol vollständig. Ähnlich wie die aus der amylalkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystalle Amylalkohol, enthalten nach Hoppe-Seyler[1] die durch Ausziehen des Blutes mit Eisessig erhaltenen Häminkrystalle Essigsäure. Durch Auflösen der Häminkrystalle in verdünnten Alkalien unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure und Amylalkohol wird das Hämin zu Hämatin nach folgender Gleichung: $(C_{32}H_{30}N_4FeO_3 HCl)_4C_5H_{12}O + (NaOH)_4 = (C_{32}H_{32}N_4FeO_4)_4 + C_5H_{12}O + (NaCl)_4$ umgewandelt.

3. Hämin oder Hämatin in concentrirter Schwefelsäure gelöst, verliert das Eisen und es entsteht ein durch seine Absorptionsbänder im Spectrum ausgezeichneter Farbstoff — das Hämatoporphyrin.

Das durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser in amorphen braunrothen Flecken abgeschiedene Hämatoporphyrin war in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren fast unlöslich, leicht löslich in Alkalien. Der aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschiedene Farbstoff enthält auch nach vollständigem Auswaschen etwas Schwefel, von geringen Mengen einer Sulfoverbindung herrührend. Die bei den Elementaranalysen nach Abzug der kleinen Schwefelsäuremenge erhaltenen Zahlen stimmten am besten zu der Formel $C_{32}H_{34}N_4O_5$, entsprechend der ganz einfachen Bildungsgleichung:

$$\underset{\text{Hämatin}}{C_{32}H_{32}FeN_4O_4} + H_2O - Fe = \underset{\text{Hämatoporphyrin.}}{C_{32}H_{34}N_4O_5}$$

Wir betrachteten jedoch diese Formel des Hämatoporphyrin nicht als endgiltig entschieden. Es schien uns unwahrscheinlich, dass gerade unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure, eines wasserentziehenden Agens, das Hämatin Eisen verlieren und Wasser in das Molekül aufnehmen sollte. Durch besondere Versuche haben wir constatirt, dass beim Auflösen des Hämins oder Hämatins in concentrirter Schwefelsäure weder Wasserstoff entwickelt, noch Sauerstoff absorbirt wird.

[1] Berl. chem. Ber. 1885. S. 603.

Wir werden später auf die weiteren Resultate unserer Arbeiten über den Blutfarbstoff zurückkommen. Bekanntlich sind diese Untersuchungen von Hoppe-Seyler lebhaft angegriffen worden und in einer kürzlich erschienenen Publication beklagt Herr C. le Nobel[1], dass die seit Decennien in der Chemie des Blutfarbstoffes herrschende Verwirrung durch unsere Publicationen noch vermehrt worden sei, ja sogar ihren Höhepunkt erreicht habe.

An der Richtigkeit der von uns aufgestellten Hämin- und Hämatinformel haben wir nie gezweifelt. Die Übereinstimmung der Analysen, der aus verschiedenen Blutarten mit Sorgfalt dargestellten Farbstoffe war uns hinreichende Garantie dafür. Die befremdende Bildung des Hämatoporphyrins aus Hämatin nöthigte uns aber zu weiteren Untersuchungen, um Aufklärung über den hier stattfindenden Process zu erhalten. Es handelte sich, die allem Anscheine nach leichte Abspaltung des Eisens in einer glatten Reaction, namentlich unter Vermeidung der Sulfoverbindungen, zu bewirken. Nach vielfachen Versuchen haben wir in einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig ein Mittel gefunden, wonach aus dem Hämin unter Abspaltung von Eisen glatt Hämatoporphyrin entsteht. Freilich war das so erhaltene Hämatoporphyrin von ganz anderen Eigenschaften, als das bisher bekannte. Wir unterlassen hier die Beschreibung der von uns dabei angewandten Reinigungsmethoden und theilen gleich diejenige mit, die uns zur Darstellung des reinen Productes geführt hat.

Das Verfahren ist folgendes: Eine Anzahl von Kölbchen, zu etwa 300 cm^3 Inhalt werden mit je 75 g Eisessig, der bei 10° T. mit Bromwasserstoff gesättigt ist, beschickt und in jedes Kölbchen allmälig und unter fortwährendem Umrühren je 5 g, der nach dem früher von uns beschriebenen Verfahren dargestellten und bei 100° getrockneten Häminkrystalle eingetragen. Das Hämin geht hierbei zum grössten Theil in Lösung über, worauf dann die Kölbchen 20 bis 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. Es entweicht Bromwasserstoff in Strömen, der eventuell in frischen Eisessig aufgefangen werden kann. Man

[1] Pflüger's Archiv f. Physiol. Bd. 40, S. 501. 1887.

erwärmt so lange unter fortwährendem Umrühren, bis kein Gas mehr entweicht und entweder gar kein, oder nur ein geringer Rückstand von ungelöstem Hämin hinterbleibt. Die braunrothe Farbe der Lösung geht in ein prächtiges Roth des Hämatoporphyrin über. Es ist nöthig, das Hämin in kleinen Portionen in den Eisessig einzutragen. Schüttet man die 5 *g* auf einmal ein, so verharzt das Hämin und geht nur sehr schwer in Lösung über. Auch das Erwärmen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst die schön rothe Lösung einen braunen Stich bekommt und die Ausbeute an reinem Product geringer wird. Der Kölbcheninhalt wird jetzt in viel Wasser gegossen. Auf 40 bis 50 *g* des verarbeiteten Hämins 5 bis 6 *l* destillirten Wassers. Beim Vermischen der eisessigsauren Lösung mit Wasser, tritt der angenehme Geruch des gebildeten Essigsäureamylesters hervor, es entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich tief roth. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt vom Ungelösten ab und versetzt das Filtrat mit Natronlauge. Sobald aller Bromwasserstoff gesättigt ist, fällt aus der Lösung der in Essigsäure unlösliche Farbstoff fast vollständig aus. Man lässt absetzen und wäscht den Niederschlag durch Decantation, oder auf dem Filter so lange aus, bis im Filtrat durch Silbernitrat kein Niederschlag entsteht. Das aus dem Hämin abgespaltene Eisen findet sich im Filtrate zum grössten Theil als Oxydul-, in geringen Mengen auch als Oxydsalz vor.

Der ausgewaschene Niederschlag, nachdem er durch Liegen auf Fliesspapier den grössten Theil des Wassers verloren, wird noch feucht mit reiner verdünnter Natronlauge auf warmem Wasserbade $^1/_4$ Stunde digerirt. Es wird dadurch das noch anhängende Eisenoxydulsalz entfernt, während der Farbstoff in Lösung geht. Bei ruhigem Stehen des warmen Filtrates in der Kälte bilden sich allmälig an den Wänden und am Boden des Gefässes kugelige Aggregate des weiter unten zu beschreibenden Natronsalzes des Hämatoporphyrin aus. Es ist zweckmässig, sie zu sammeln, da man daraus durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser leicht das Natronsalz rein erhalten kann. Die alkalische Lösung wird jetzt durch Essigsäure im Überschusse versetzt und der abgeschiedene Farbstoff von neuem gut ausgewaschen, vom Filter abgehoben, mit wenig Wasser in einer Schale zu einem

dicken Brei angerührt und unter Umrühren mit reiner Salzsäure vorsichtig versetzt. Der Farbstoff geht bis auf einen geringen harzigen Rest in Lösung über. Das tiefroth gefärbte Filtrat wird jetzt im Vacuum über SO_4H_2 verdunstet, woraus sich nach zwei- bis fünftägigem Stehen der grösste Theil des Hämatoporphyrins als salzsaures Salz in braunrothen mikroskopischen Krystallnadeln absetzt. Das so erhaltene Salz ist jedoch nicht ganz rein. Bei mikroskopischer Durchmusterung der Krystalle findet man neben den rhombischen Nadeln des salzsauren Hämatoporphyrins auch dunkle amorphe Körner, die das Präparat verunreinigen. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle auf ein Filter gebracht, mit wenig 10% Salzsäure nachgewaschen und auf Fliesspapier liegen lassen, bis davon keine Feuchtigkeit mehr aufgenommen wird. Jetzt werden die Krystalle mit möglichst wenig, auf 30 bis 35° vorgewärmtem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure geschüttelt, bis vollständige, oder fast vollständige Lösung erfolgt. Man filtrirt und versetzt das klare Filtrat mit einem nicht allzu starken Überschusse von Salzsäure (spec. Gew. 1·12). Das salzsaure Hämatoporphyrin ist in ganz schwach saurem Wasser leicht löslich, mit zunehmender Concentration der Säure nimmt die Löslichkeit jedoch ab. Lässt man jetzt die angesäuerte Lösung im Vacuum über SO_4H_2 stehen, so krystallisirt in kurzer Zeit das salzsaure Hämatoporphyrin aus. Das jetzt auskrystallisirte Salz ist vollkommen rein und homogen und geben Präparate verschiedener Darstellung bei den Elementaranalysen untereinander stimmende Zahlen. Die abfiltrirten und mit 10% Salzsäure nachgewaschenen Krystalle haben wir zunächst zwischen Fliesspapier abgepresst, sodann im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure und Natronkalk bis zu constantem Gewichte getrocknet. Da die Substanz am Lichte sich leicht bräunt, so ist es nothwendig, während des Trocknens sie im Dunklen aufzubewahren. Aus den Mutterlaugen der Krystalle kann durch Übersättigen mit Natronlauge, Fällen mit Essigsäure, Auswaschen des Niederschlages und Auflösen in Salzsäure von Neuem das salzsaure Hämatoporphyrin krystallinisch erhalten werden.

Um aus dem salzsauren Salze das freie Hämatoporphyrin zu erhalten, werden die reinen trockenen Krystalle im Wasser,

das durch einige Tropfen Salzsäure schwach sauer ist, in der Kälte gelöst und die Lösung genau mit Natronlauge neutralisirt. Um die Neutralisation der Salzsäure vollkommen zu erreichen, werden der Lösung einige Tropfen Essigsäure zugesetzt. Oder noch besser die salzsaure Lösung mit essigsaurem Natron ausgefällt. Das in braunrothen amorphen Flocken abgeschiedene Hämatoporphyrin wird auf dem Filter vollständig ausgewaschen und im Vacuum über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrocknet. Wie aus der ganzen obigen Beschreibung ersichtlich, ist das Hämatoporphyrin ein sehr delicater und leicht veränderlicher Körper. Die Lösung des salzsauren Salzes darf nicht erwärmt werden, da leicht Verharzung eintritt. Ebenso verträgt das freie Hämatoporphyrin kein Trocknen im Luftbade bei 100° und darüber. Man erkennt dies leicht daran, dass das blos im Vacuum getrocknete Präparat in verdünnter Salzsäure und Alkohol leicht und vollkommen löslich ist. Versucht man es im Luftbade bei 100° zu trocknen, so wird es je nach der Dauer allmälig in Salzsäure, hernach auch in Alkohol unlöslich und nimmt eine bräunliche Färbung an. Dabei verliert es immer an Gewicht, und zwar so, dass das bei 105 bis 110% bis zu constantem Gewichte getrocknete Präparat bei 110 bis 115% u.s.w. von neuem an Gewicht verliert. Ähnliches gilt auch von den weiter unten zu beschreibenden Metallverbindungen des Hämatoporphyrins.

Die Elementaranalysen des salzsauren, sowie des daraus dargestellten freien Hämatoporphyrins ergaben uns die überraschende Thatsache, dass dasselbe nach der Formel: $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zusammengesetzt, das heisst dem Gallenfarbstoff — dem Bilirubin — isomer ist.

0·2062 *g* des salzsauren Salzes mit Kupferoxyd und vorgelegter metallischer Silber- und Kupferspirale verbrannt, gaben 0·4522 *g* CO_2 und 0·1144 *g* H_2O oder 59·80% C und 6·16% H.

0·2966 *g* mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, gaben 0·1292 *g* AgCl = = 10·77% Cl.

0·2254 *g* mit Kupferoxyd im Schiffchen verbrannt, gaben 18 cm^3 Ngas bei 19° T. und 705 *mm* Bst. = 8·5% N.

Die Analysen des aus diesem Präparate dargestellten freien Hämatoporphyrins ergaben folgende Zahlen:

0·2005 *g* mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0·4914 *g* CO_2 und 0·1142 *g* H_2O oder 66·84% C und 6·32% H.

0·2193 *g* gaben mit Kupferoxyd verbrannt 20 cm^3 Ngas bei 17·4° T. und 706 *mm* Bst. = 9·77% N.

0·2179 *g* des gleichen Präparates gaben 0·5367 *g* CO_2 und 0·1289 *g* H_2O oder 67·16% C und 6·56% H.

0·2592 des salzsauren Hämatoporphyrins von einer anderen Darstellung herrührend, gaben 0·5682 *g* CO_2 und 0·1376 *g* H_2O oder 59·79% C und 5·89% H.

0·2425 *g* der Substanz gaben 0·1052 *g* Ag Cl = 10·73% Cl.

Der Rest des Präparates wurde in freies Hämatoporphyrin verwandelt und analysirt.

0·1973 *g* der Substanz gaben 0·4846 *g* CO_2 und 0·1103 *g* H_2O oder 66·98% C und 6·21% H.

0·2677 *g* des salzsauren Hämatoporphyrins von einer dritten Darstellung herrührend, gaben 0·1177 *g* Ag Cl = 10·9% Cl.

0·2157 *g* gaben 0·4712 *g* CO_2 und 0·1223 *g* H_2O oder 59·57% C und 6·29% H.

0·243 *g* gaben 18·4 cm^3 Ngas bei 14° T und 720 *mm* Bst = 8·41% N.

Ein anderer Theil des Präparates in freies Hämatoporphyrin verwandelt, gab folgende Zahlen:

0·2445 *g* gaben 0·5996 *g* CO_2 und 0·1438 *g* H_2O = 66·85% C und 6·53% H.

0·2383 *g* gaben 20·7 cm^3 N bei 16·6% T. und 720 *mm* Bst = 9·51% N.

Die aus den erhaltenen Zahlen berechnete Formel des salzsauren Salzes = $C_{16}H_{18}N_2O_3HCl$ verlangt in Procenten

Theorie	Versuch I.	II.	III.
C_{16} . . . . 59·53%	C . . . 59·80%	59·79%	59·57%
H_{19} . . . . 5·89	H . . . 6·16	5·89	6·29
N_2 . . . . 8·68	N . . . 8·5	—	8·41
Cl . . . . . 11·00	Cl . . 10·77	10·73	10·9

Die Hämatoporphyrinformel = $C_{16}H_{18}N_2O_3$ verlangt in Procenten

Theorie	Versuch I.		II.	III.
C...67·13%	C..66·84%	und 67·16%	66·98%	66·85%
H .. 6·29	H.. 6·32	„ 6·56	6·21	6·53
N .. 9·79	N.. 9·77	—	—	9·51

Das mittelst Bromwasserstoff erhaltene Hämatoporphyrin ist in fixen und kohlensauren Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol leicht löslich. Nur wenig löslich in Äther, Amylalkohol und Chloroform. In Wasser und verdünnter Essigsäure ist es fast unlöslich. Die alkoholische, sowie die alkalische Lösung sind schön roth und zeigen im Spectrum die bekannten vier Absorptionsstreifen, wie sie schon von Hoppe-Seyler und neuerdings von le Nobel[1] in ihren Arbeiten abgebildet sind. An der Luft nehmen die alkalischen Lösungen allmälig einen bräunlichen Stich an. Mit Säure ausgefälltes und abfiltrirtes Hämatoporphyrin färbt sich feucht an der Luft grünlich. Die alkoholische Lösung mit Essigsäure angesäuert, zeigt im Spectrum ebenfalls die vier Absorbtionsbänder. Besonders schön sind die Lösungen des Hämatoporphyrins in verdünnten Mineralsäuren, wo die lebhaft rothe Farbe einen bläulichen Stich hat. Solche Lösungen zeigen im Spectrum die zwei scharfen Absorptionsbänder zu beiden Seiten der Natriumlinie, wie sie von früheren Autoren als Spectrum des Hämatophorphyrins in saurer Lösung abgebildet wurden. Von Interesse, namentlich für solche Pseudochemiker, die sich bei ihren Arbeiten einzig mit dem Spectralapparate begnügen und darauf hin neue Körper entdecken, ist das spectroskopische Verhalten des salzsauren Hämatoporphyrins. So lange den Krystallen Feuchtigkeit und überschüssige Salzsäure anhaftet, sind sie im Wasser leicht löslich und zeigen im Spectrum die zwei Absorptionsbänder des Hämatoporphyrins in saurer Lösung. Über Schwefelsäure und Natronkalk bis zu constantem Gewichte getrocknet, sind sie im Wasser nicht mehr ganz löslich, wohl aber im Alkohol. Eine solche alkoholische Lösung zeigt im Spectrum fünf Absorptionsbänder, genau so wie sie Herr le Nobel

[1] Pflüger's Archiv, Bd. 40.

für sein Isohämatoporphyrin in alkoholischer Lösung abgebildet hat. Ein minimaler Zusatz von Mineralsäure genügt, um die fünf Bänder verschwinden zu lassen und statt deren die zwei Streifen des Hämatoporphyrins in saurer Lösung hervorzurufen. Durch Eintragen von NaCl, $MgCl_2$, $SO_4(NH_4)_2$ und anderer Neutralsalze wird das Hämatoporphyrin aus seiner salzsauren Lösung ausgefällt.

Meistentheils ist der abgeschiedene Farbstoff amorph. Hat man aber die Lösung mit dem Neutralsalz nicht übersättigt oder von dem ausgefällten Theil abfiltrirt, so bilden sich bei ruhigem Stehen des Filtrates in der Kälte zu Büscheln vereinigte Krystalle des salzsauren Salzes. So haben wir sie zum ersten Male gesehen und auf der beiliegenden Tafel, Fig. 1, abgebildet. Leider sind die Krystalle nicht haltbar. Allem Anscheine nach enthalten sie Krystallwasser, das sie schon an der Luft verlieren. Nach dem Pulvern und Trocknen über Schwefelsäure ist das Salz amorph. Durch Wasser werden sie zersetzt, wesshalb sie auch bei der Darstellung mit salzsäurehaltigem Wasser nachzuwaschen sind. In verdünnter Salzsäure suspendirt, halten sie sich unverändert. Wir bewahren ein solches Präparat seit nahezu einem Jahre.

Es ist dies jedoch nicht die einzige krystallinische Verbindung des Hämatoporphyrins. Wir haben oben erwähnt, dass beim Auflösen desselben in warmer Natronlauge beim Erkalten des Filtrates sich kugelige Aggregate absetzen. Es ist dies das Natronsalz des Hämatoporphyrins. Dieses Salz wurde abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und zwei Mal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es ist nothwendig, das Salz möglichst kurze Zeit zu erwärmen und es empfiehlt sich desshalb, durch einen warmen Trichter zu filtriren. Wir erhielten so die Natriumverbindung völlig homogen, in sehr kleinen Drusen aus mikroskopischen, concentrisch gruppirten Prismen bestehend (siehe Fig. 2). Die Krystalle sind doppelbrechend. Eine Natriumbestimmung in dem im Vacuum bis zu constantem Gewichte getrockneten Salze, ergab uns folgende Zahlen: $0 \cdot 2624\,g$ gaben $0 \cdot 0561\,g$ $SO_4Na_2 = 6 \cdot 92\%$ Na. Die Formel $C_{16}H_{17}NaN_2O_3 + H_2O$ verlangt $7 \cdot 05\%$ Na. Das Natronsalz ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die salzsaure Verbindung, wesshalb bei Zusatz von Salzsäure zu seiner wässerigen Lösung sich sofort salzsaures Hämatoporphyrin

abscheidet; in Alkohol ist dagegen die Natriumverbindung nur wenig löslich. Aus diesem Salze lassen sich durch Doppelzersetzung eine ganze Reihe Metallverbindungen des Hämatoporphyrins darstellen. Allem Anscheine nach entstehen hierbei durch wässerige Lösung der Metallsalze mit Mineralsäuren Verbindungen, die auf ein Molekül des Hämatoporphyrins ein Atom eines einwerthigen Metalls enthalten. Durch Fällung mit essigsauren Salzen entstehen dagegen Verbindungen mit 2 Atomen Metall. Mit Ausnahme noch des Kalium- und des Ammoniumsalzes sind die Metallverbindungen des Hämatoporphyrins in Wasser unlösliche, amorphe, rothe bis braunrothe Niederschläge.

Das Zinksalz, durch Fällung des oben beschriebenen Natronsalzes mit einer Lösung von Zinkacetat erhalten, ist ein braunrother, in Wasser vollkommen unlöslicher Niederschlag. Auf dem Filter bis zum Verschwinden des Zinks im Filtrate ausgewaschen und über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrocknet, ergab das Salz uns folgende Zahlen: 0·2522 *g* gaben 0·0545 *g* ZnO = 17·35% Zn, entsprechend der Formel: $C_{16}H_{16}ZnN_2O_3 + H_2O$, welche 17·71% Zn verlangt. Wir haben versucht zur Entfernung des Krystallwassers das Salz bei 105 bis 110% zu trocknen. Es findet hierbei zwar Gewichtsverlust statt, das Salz wird jedoch bräunlich und ist in verdünnter Salzsäure nicht mehr vollständig löslich.

Durch Silbernitrat wird die Lösung des Hämatoporphyrinnatrons ebenfalls gefällt. Der entstandene, gut ausgewaschene Niederschlag wurde auch nur über SO_4H_2 getrocknet. 0·1882 *g* dieses Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0·0498 *g* Ag = = 26·46% Ag. Die Formel $(C_{16}H_{16}Ag_2N_2O_3)_2 + H_2O$ oder auch $(C_{16}H_{18}N_2O_3)_2Ag_2O$ — denn es ist möglich, dass die Salze des Hämatoporphyrins Verbindungen mit Metalloxyden sind — verlangt 26·86% Ag.

Auch die Barium- und die Calciumsalze des Hämatoporphyrins sind in Wasser nahezu unlöslich. Sie werden durch Fällung der Natriumverbindung mit $BaCl_2$, $CaCl_2$, resp. den Acetaten dieser Erdmetalle erhalten.

Aus allem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das mittelst Bromwasserstoff erhaltene Hämatoporphyrin bis auf das spectroskopische Verhalten in allen übrigen Eigenschaften und der Zusammensetzung von dem, mittelst concentrirter SO_4H_2 dar-

gestellten verschieden ist. Dass das mittelst Bromwasserstoff dargestellte Product eine reine chemische Verbindung von der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ ist, geht mit Sicherheit aus den oben mitgetheilten Analysen hervor. Ob das mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellte Product rein, oder ein Gemenge mehrerer Substanzen ist, lassen wir unentschieden. Es muss aber hervorgehoben werden, dass die von uns in unserer zweiten Mittheilung[1] aus den analytischen Resultaten abgeleitete Formel in sehr naher Beziehung zu der Formel der mit Bromwasserstoff erhaltenen Substanz steht. Man hat in der That:

$$(C_{16}H_{18}N_2O_3)_2 = C_{32}H_{34}N_4O_5 + H_2O.$$

Das mittelst concentrirter Schwefelsäure erhaltene Hämatoporphyrin wäre also ein Anhydrid des neu erhaltenen und diese Annahme erscheint uns auch als die wahrscheinlichste. Die Häminkrystalle sind nach der Formel $C_{32}H_{31}ClN_4O_3Fe$ zusammengesetzt. Bei der Bildung des Hämatoporphyrins daraus müsste freier Wasserstoff auftreten, entsprechend der Gleichung:

$$C_{32}H_{31}ClN_4O_3Fe + (BrH)_2 + 3H_2O = \\ = (C_{16}H_{18}N_2O_3)_2 + FeBr_2 + HCl + H_2$$

Für die Formel $C_{16}H_{17}N_2O_3$ wurde der Wasserstoff in den Analysen des salzsauren Salzes wie des freien Hämatoporphyrins durchgängig zu niedrig gefunden. Sie bleibt also ausgeschlossen. Freier Wasserstoff müsste übrigens auch bei der Bildung des Schwefelsäurehämatoporphyrins auftreten nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{31}ClN_4O_3Fe + SO_4H_2 + 2H_2O = \\ = C_{32}H_{34}N_4O_5 + SO_4Fe + HCl + H_2$$

und doch haben wir beim Auflösen der Häminkrystalle in concentrirter SO_4H_2 an gasförmigen Producten nur Chlorwasserstoff nachweisen können. Ohne es direct nachgewiesen zu haben, sind wir der Ansicht, dass der Wasserstoff bei der Umwandlung des Hämins in Hämatoporphyrin desshalb nicht frei auftritt, weil er von einem andern Theil des leicht reducirbaren Hämins absorbirt wird. Es wurde oben mitgetheilt, dass beim Eingiessen der eisessigsauren Lösung in Wasser das bromwasserstoffsaure Hämatoporphyrin in Lösung geht, und gleichzeitig ein flockiger, in ver-

[1] Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. Bd. XX, S. 330.

dünnten Mineralsäuren unlöslicher Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag besteht nur zum geringen Theil aus unzersetztem Hämatin und unlöslich gewordenem Hämatoporphyrin. Es findet sich hauptsächlich darin ein brauner, in Chloroform leicht löslicher Körper, der allem Anscheine nach dieses Reductionsproduct ist. Es gelang uns aber nicht, diese Substanz von dem ihm beigemengten Hämatoporphyrin zu trennen. Wir versuchten den Bromwasserstoff durch eine kaltgesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig zu ersetzen. Doch wird Hämin damit auf dem Wasserbade erwärmt, nicht zersetzt; während bei Anwendung von Jodwasserstoff in Eisessig die Reduction schon in der Kälte viel weiter geht und als Endproduct derselben mit jodsubstituirten Substanzen vermengt, das später zu beschreibende Urobilin auftritt. Auch Hämatin wird durch Bromwasserstoff in Eisessig zu Hämatoporphyrin umgewandelt. Doch ist die Ausbeute wegen der Schwerlöslichkeit des ersteren viel geringer, und selbst bei Anwendung von Häminkrystallen ist wegen der nothwendigen Reinigungen und damit verbundenen Verlusten die Menge des rein erhaltenen Hämatoporphyrins keineswegs gross. Wir haben im Laufe dieser Untersuchung über ein halbes Kilo Hämin verarbeitet, das theilweise von uns, hauptsächlich aber von unserm Laboratoriumsabwart nach der in der ersten Mittheilung angegebenen Methode dargestellt worden ist. Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch bemerken, dass trotz Hoppe-Seyler der Amylalkoholgehalt der Krystalle ein constanter ist. So auffallend auch uns selbst diese Thatsache war, so hatte ihre objective Anerkennung zunächst den Nutzen, dass wir den später von Hoppe-Seyler bestätigten Essigsäuregehalt der aus Eisessig dargestellten Häminkrystalle vorausgesagt haben. Dieser Befund steht jetzt nicht vereinzelt da. Nach den kürzlich veröffentlichten Mittheilungen von Mylius[1] ist die blaue Jodcholsäure nach der Formel $(C_{24}H_{40}O_5J)_4HJ$ und die blaue Jodstärke nach der Formel $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4JH$ zusammengesetzt. Auf vier Moleküle der gejodeten Verbindung kommt als ein fünfter nothwendiger Bestandtheil ein Molekül Jodwasserstoff, worin das Wasserstoffatom auch durch verschiedene Metalle ersetzt werden kann.

---

[1] Berl. Chem. Ber. 1887, S. 694.

Die auffällige Erscheinung, dass bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder in Eisessig gelösten Bromwasserstoffes das Hämin unter Wasseraufnahme in Hämatoporphyrin übergehe, findet nach unserer Vermuthung darin ihre Aufklärung, dass in erster Instanz Schwefelsäureester, beziehungsweise Acetylverbindungen entstehen, welche durch Wasser, respective Alkali, unter Aufnahme von Wasser zersetzt werden.

Als Ergebniss unserer ersten Untersuchung über das Hämatin haben wir den Satz aufgestellt, dass, wenn Blutfarbstoff in Gallenfarbstoff übergehe, dies unter Abspaltung von Eisen und Aufnahme von zwei Molekülen Wasser geschehen müsse.

$$\underset{\text{Hämatin.}}{C_{32}H_{32}N_4O_4Fe} + 2H_2O - Fe = \underset{\text{Bilirubin.}}{C_{32}H_{36}N_4O_6}$$

Diese Gleichung ist durch die Darstellung des Hämatoporphyrins mittelst Bromwasserstoff realisirt. Gleichzeitig erscheint dadurch die ursprüngliche einfache Formel des Bilirubins von Städeler als die richtigere. Aus der Zusammensetzung des salzsauren Hämatoporphyrins, sowie der Metallverbindungen desselben, geht mit Sicherheit hervor, dass ihm die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zukommt. Maly hat die Städeler'sche Formel des Bilirubins verdoppelt. Veranlassung dazu waren ihm die Zusammensetzung des Tribrombilirubins, des Biliverdins und des Urobilins.

Sicher ist es, dass aus der Bilirubinformel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ die Bildung der genannten Producte sich viel einfacher erklärt. Doch ist dies für die Verdoppelung der Formel kein zwingender Grund. Hämatoporphyrin verliert schon bei 100° allmälig das Wasser und geht aller Wahrscheinlichkeit nach unter Verdoppelung des Moleküls und Abspaltung von Wasser in das gleiche Product über, das aus Hämatin durch concentrirte Schwefelsäure entsteht. Ähnliches könnte mit dem Bilirubin bei der Einwirkung oxydirender oder reducirender Mittel der Fall sein. Trotz der auffälligen Verschiedenheit zwischen Hämatoporphyrin und Bilirubin sind sich diese beiden Körper, namentlich wenn man ihre gleiche Zusammensetzung kennt, in vielen Punkten sehr ähnlich. Trocken auf Platinblech erhitzt, entwickelt das Hämatoporphyrin reichlich Pyrroldämpfe und hinter-

lässt schwer verbrennbare Kohle, wesshalb auch, besonders bei den Stickstoffbestimmungen, mit Kupferoxyd ein heftiges und anhaltendes Glühen nothwendig ist. Reines, nach der Vorschrift von Städeler dargestelltes Bilirubin verhält sich ähnlich. Auch hier tritt beim Erhitzen auf Platinblech zunächst der Pyrrolgeruch auf und die Dämpfe röthen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. Später riechen die Dämpfe unangenehm kratzend, dem verbrennenden Phymatorhusin ähnlich und es hinterbleibt schwer verbrennbare Kohle. Übergiesst man etwas Hämatoporphyrin mit rauchender Salpetersäure und erwärmt gelinde, so geht die anfänglich prächtig rothe Farbe in schönes Grün, Blau, später Gelb über, welche Farbänderung lebhaft an die Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaction erinnert. Das bei der Oxydation des Hämatoporphyrins mit Salpetersäure zuerst auftretende, mit schön grüner Farbe darin lösliche Product, fällt durch Zusatz von Wasser in amorphen, gelblich grünen Flocken aus. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe gelöst. Wir haben es nicht näher untersucht. Vor allem ist es aber das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, worin sich die Verwandtschaft zwischen dem Bilirubin und dem Hämatoporphyrin documentirt. Während das Bilirubin durch Natriumamalgam zu Urobilin wird, ist das Hämatoporphyrin gegen reducirende Agentien beständiger, indem es durch Natriumamalgam, oder durch Eisen und Essigsäure kaum angegriffen wird. Erst durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Zinn und Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wird es zu einem Körper reducirt, der die grösste Ähnlichkeit mit dem Urobilin hat. Das entstandene Pigment ist in Alkohol leicht löslich. Aus den concentrirteren Lösungen fällt durch Wasserzusatz der Farbstoff in amorphen, braunrothen Flocken aus. Durch Säurezusatz nimmt die gelbe Lösung eine schön rothe Nuance an. Die sauren Lösungen zeigen im Spectrum den bekannten Urobilinstreifen zwischen grün und blau, dessen Lage, wie uns vergleichende Versuche zeigten, genau dem Absorptionsbande des Urobilins aus Bilirubin entsprechen. Auch die grüne Fluorescenz mit ammoniakalischer Zinklösung ist ebenso schön und intensiv, wie die einer Urobilinlösung aus Bilirubin von gleicher Concentration. Ebenso ist die Lage des Absorptionsbandes der beiden Zinksalze in

ammoniakalischer Lösung dieselbe. Trotzdem sind allem Anscheine nach die beiden Urobiline nicht identisch, indem wie schon le Nobel[1] bemerkt, das Urobilin aus Hämatoporphyrin sich an der Luft rasch oxydirt. Wir haben ammoniakalische Lösungen mit Chlorzink beider Urobiline von gleicher Concentration und gleicher Fluorescenz angefertigt. Schon nach drei Tagen war die Fluorescenz und der Streifen im Spectrum des Hämatoporphyrinurobilins verschwunden. Die Lösung wurde blassgelb, fast farblos. Das Bilirubinurobilin zeigte nach sieben Tagen kaum noch Fluorescenz. Dagegen war der Streifen im Spectrum noch sehr deutlich. Nach fünfzehn Tagen wurde auch hier die Lösung ganz blass und zeigte keinen Absorptionsstreifen mehr. Wir gedenken, grössere Quantitäten des Hämatoporphyrinurobilins darzustellen und durch Analysen und genauere Vergleiche die Frage endgiltig zu entscheiden.

Es konnte nicht fehlen, dass wir im Laufe dieser Untersuchung die früheren Arbeiten über den Gallenfarbstoff einer erneuerten Durchsicht unterworfen haben. Städeler,[2] welcher für das Bilirubin die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ aufstellte, fand in seinen bei 120—130° getrockneten Präparaten 67·15% C, 6·27% H, 9·59% N, respective 67·11% C und 6·12% H. Das bei 130° getrocknete Kalksalz enthielt 6·40% Ca. Die Formel $(C_{16}H_{17}N_2O_3)_2Ca$ verlangt 6·52% Ca. Die gleichen Zahlen erhielt Maly.[3] Er fand in seinen Bilirubinpräparaten 67·52% C, 6·29% H und 66·95% C und 6·29% H. Die Analysen der beiden Autoren stimmen also gut untereinander, und die Zusammensetzung des Kalksalzes spricht für die Beibehaltung der einfachen Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Thudichum hat bekanntlich für das Bilirubin die Formel $C_9H_9NO_2$ aufgestellt. Diese Formel verlangt 66·26% C, 5·52% H und 8·59% N. Er sucht sie noch durch eine Reihe von ihm dargestellter Salze und Bromsubstitutionsproducte zu beweisen. Für uns sind die Angaben Thudichum's einer ernsten Beachtung nicht werth, und jeder sachverständige Chemiker, der sich die

---

[1] Pflüger's Archiv. Bd. 40, S. 516.

[2] Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich. VIII. Jahrg. 1863. S. 277 u. ff.

[3] Diese Sitzungsber. Bd. 70, 1874.

Mühe gegeben hat, seine Publicationen durchzulesen, wird gewiss unserer Ansicht sein. Man vergleiche z. B. wie er mit der Reindarstellung seines Bibrombilirubins (Ann. Chem. Pharm. Bd. 181, S. 247 u. ff.) fertig wird.

Hämatoporphyrin, dem Thierkörper einverleibt, wird zum kleinen Theil mit dem Harn unverändert ausgeschieden, zum grössten im Organismus zurückgehalten und vielleicht zur Hämoglobinbildung verwendet. Ein Kaninchen erhielt 0·1 *g* des reinen Natronsalzes in wässeriger Lösung subcutan. Der darauf nach fünf und zehn Stunden, sowie am folgenden Tage mit Katheter entnommene Harn enthielt weder Gallenfarbstoff, noch Urobilin, noch unverändertes Hämatoporphyrin. Nach drei Wochen wird der Versuch am gleichen Thiere wiederholt. Das Kaninchen erhält jetzt 0·4 *g* des Natronsalzes in vierprocentiger Lösung an zwei Stellen subcutan injicirt. Der fünf Stunden später entnommene Harn enthält keinen Gallenfarbstoff, kein Urobilin, wohl aber geringe Mengen von Hämatoporphyrin, das durch Ansäuern des Harnes und Ausschütteln mit Amylalkohol isolirt wird. Der vier Stunden später entnommene Harn enthält schon weniger Hämatoporphyrin. Der Harn vom folgenden Tage — in der Nacht hat das Thier keinen Harn gelassen — enthält nur Spuren von Hämatoporphyrin. In dem fünf Stunden später entnommenen Harne war kein Hämatoporphyrin mehr nachweisbar. Achtzehn Tage später wird das Thier getödtet. Die Section zeigt, dass die eine Injectionsstelle verhärtet ist. Die Schrunde nach innen zu ist roth gefärbt. In der ganzen Umgebung im Unterhautzellgewebe, sowie an den entsprechenden Stellen an den Muskeln keine Verfärbung. An der rechten Seite, der zweiten Injectionsstelle, findet sich ein haselnussgrosser, verkäster Abscess, der etwas Farbstoff enthält. In der ganzen Umgebung war keine abnorme Verfärbung vorhanden. Der an beiden Injectionsstellen noch vorgefundene Farbstoff erwies sich als Hämatophorphyrin. Als wir einem Kaninchen 1·5 *g* des Natronsalzes subcutan injicirten, enthielt der Harn bedeutend grössere Mengen Hämatoporphyrin. Daneben auch Urobilin und Eiweiss. Das Thier ging am dritten Tage zu Grunde. Bei einem Hunde von 13 *kg* Körpergewicht, der per os 0·7 *g* Hämatophorphyrin erhielt, haben wir im Harne weder Hämatoporphyrin, noch sonst was Abnormes gefunden. Der darauf gelassene

Koth enthielt etwas unverändertes Hämatoporphyrin, das durch Ausziehen mit Amylalkohol nachgewiesen wurde.

Mit der Feststellung der Formel des Hämatins und des Hämatoporphyrins ist die Frage nach der Zusammensetzung des Blutfarbstoffs erledigt. Die zukünftige Untersuchung auf diesem Gebiete wird sich voraussichtlich einerseits dem vollständigen Abbau des Hämatoporphyrinmoleküls, andererseits der künstlichen Darstellung des Blutfarbstoffes zuwenden. Das Hämatoporphyrin, für welches Mulder und van Goudoever die Formel $C_{44}H_{44}N_6O_6$ und Hoppe-Seyler die Formel $C_{68}H_{74}N_8O_{12}$ aufstellten, ist wie man sieht, ein verhältnissmässig einfach zusammengesetzter Körper. Es ist ein Abkömmling des Pyrrols und seiner künstlichen Darstellung dürften kaum grössere Schwierigkeiten entgegenstehen, als wie der des Hämatoxylins oder der bereits realisirten des Indigo Von Interesse ist die folgende, gelegentlich der Chlorbestimmung im salzsauren Salze gemachte Beobachtung. Beim Erwärmen des Hämatoporphyrins mit NO_3H und NO_3Ag auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr wird das Hämatoporphyrin unter lebhafter Gasentwickelung gelöst. Lässt man nun nach etwa einer halben Stunde, wenn die Lösung ganz farblos geworden, erkalten, so krystallisirt in ziemlicher Menge ein farbloses Silbersalz einer Säure aus, deren Untersuchung voraussichtlich von Wichtigkeit für die Erkenntniss der chemischen Constitution des Hämatoporphyrinmoleküls sein wird. Allem Anscheine nach werden im Organismus und speciell in der Leberzelle gleichzeitig Hämatoporphyrin und Bilirubin gebildet, und wir werden beim Übergang von Urobilin in den Harn zu unterscheiden haben, ob es vom Blut- oder Gallenfarbstoff abstammt. Aber nur das leicht veränderliche Hämatoporphyrin ist zum Aufbau des Hämoglobinmoleküls geeignet. Das nicht verwerthbare Bilirubin wird mit dem Darminhalt entleert.

Die vielfach discutirte Frage, ob aus dem Blutfarbstoff im Organismus Gallenfarbstoff gebildet werde, kann auf Grund der erhaltenen Resultate mit grosser Wahrscheinlichkeit bejahend beantwortet werden. Durch Spaltpilze oder auch Alkalien entsteht bekanntlich aus den Kohlehydraten Gährungsmilchsäure. In thierischen Organismen wird dagegen daraus die ihr isomere Fleischmilchsäure gebildet. Ein ähnliches Verhältniss scheint

bezüglich der Bildung des Hämatoporphyrins und des Bilirubins aus dem Blutfarbstoff zu bestehen. Von Interesse ist daher die Thatsache, dass unter Umständen auch im Thierkörper Hämatoporphyrin gebildet wird. So ist nach Mac Munn[1] der Farbstoff im Integument einiger wirbelloser Thiere Hämatoporphyrin, und Tappeiner[2] fand es in pathologischen Knochen zweier Schweine als körniges, braunrothes Pigment in allen Schichten der Knochensubstanz eingelagert.

---

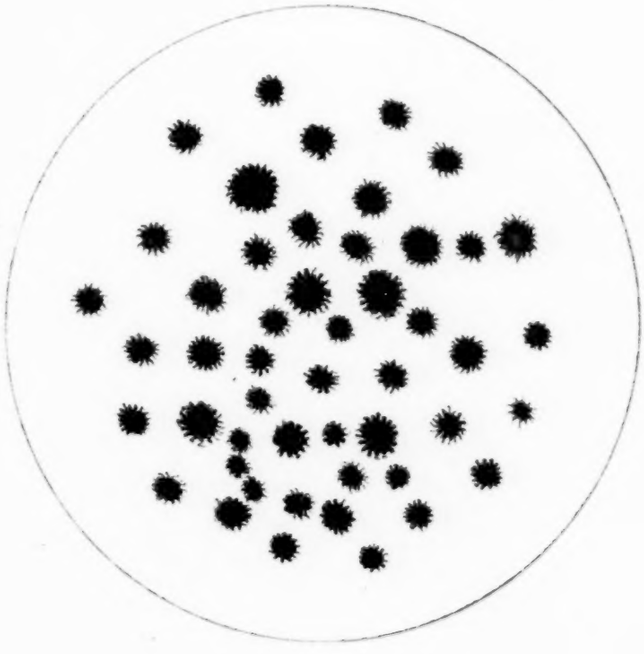
[1] Maly's Jahresber. f. 1886, S. 348.
[2] Ibid. S. 320.

Erklärung der Tafel.

Figur 1. Krystalle des salzsauren Hämatoporphyrins.
Figur 2. Hämatoporphyrinnatron. 300fache Vergrösserung.

1

2



Aut. del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss. math. naturw. Classe. Bd. XCVII. Abth. IIb. 1888.

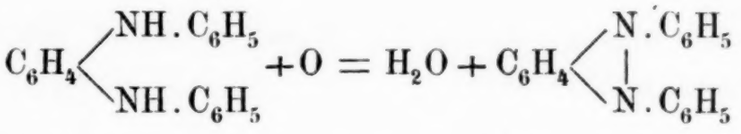
Über Derivate des Chinonimids

von

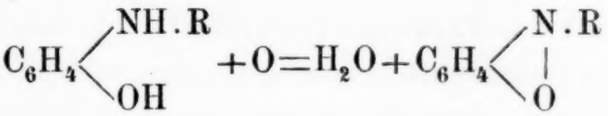
Dr. Ernst v. Bandrowski.

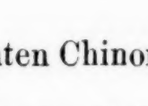
(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1888.)

In meiner letzten Abhandlung[1] habe ich bewiesen, dass das Diphenylparaphenylendiamin sehr leicht zu Diphenylparazophenylen gemäss der Gleichung:



oxydirt wird. Diese Reaction ist ganz analog der Umwandlung des Hydrochinons in Chinon, da ja in beiden Fällen diejenigen zwei Wasserstoffatome, welche nur indirect an den in para-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen haften, verbrannt werden. Darnach erschien es wahrscheinlich, dass ein solches Verhalten alle analog constituirte Hydrochinonabkömmlinge zeigen werden — vorerst jedoch die substituirten Paraamidophenole — welche, wenn obige Annahme zutrifft, gemäss der Gleichung:



Derivate des bis nun unbekannten Chinonimids  liefern sollten. Dies ist auch wirklich der Fall und erlaube ich mir im Folgenden die bis jetzt erlangten experimentellen Resultate vorzulegen.

---

[1] Monatshefte für Chemie. Jhrg. 1887. S. 523 u. f.

I.

Chinonphenylimid $C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_5\\|\\O\end{cases}$ bildet sich sehr leicht und quantitativ aus Paraoxydiphenylamin $C_6H_4\begin{cases}NH.C_6H_5\\OH\end{cases}$.

Letztere Verbindung habe ich nach der recht bequemen und ergiebigen Vorschrift von Calm und Philipp[1] aus Hydrochinon und Anilin dargestellt. Das einmal im Wasserstoffstrome überdestillirte Product kann sehr gut durch Umkrystallisiren aus Ligroin im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·2983 *g* Substanz gaben 19·75 cm^3 Stickstoff bei $B = 750$, $t = 14$, $w = 11·908$.

Erhalten	Formel $C_{12}H_{11}NO$ verlangt
N....7·65	N....7·56

Der Körper schmolz bei 70° und besass sonst alle von Calm l. c. angeführten Eigenschaften. Ich beobachtete jedoch, dass derselbe anfangs farblos, nach einiger Zeit — namentlich, wenn er vorher verrieben worden — an der Luft sich rothbraun färbte, was augenscheinlich seine Oxydirbarkeit bekundete. In der That wird das Paraoxydiphenylamin sehr leicht oxydirt.

Als Oxydationsmittel bewährte sich vortrefflich das gelbe Quecksilberoxyd; dasselbe wurde zu einer Lösung des Oxydiamins in Benzol im Verhältnisse von 2 auf 1 Molekül hinzugethan. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei das gelbe Quecksilberoxyd zu schwarzem Quecksilberoxydul reducirt wird und die anfangs farblose Lösung eine hochrothe Farbe annimmt. Um jedoch die Reaction sicher zu Ende zu führen, wurde der Kolbeninhalt noch etwa durch eine halbe Stunde am Rückflusskühler erwärmt, sonach filtrirt und

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Jhrg. 1884. S. 2431 u. f.

die Lösung zur Trockne abdestillirt. Es blieb eine hochrothe, gut krystallisirte Masse zurück, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin im analysenreinen Zustande erhalten werden konnte.

0·1854*g* Substanz gaben 0·5322*g* CO_2 und 0·0899*g* H_2O;
0·3146*g* Substanz gaben 20*cm*³ Stickstoff bei $B = 764$, $t = 19$ und $w = 16 \cdot 346$.

	Also erhalten	Formel $C_{12}H_9NO$ verlangt
C	78·28	78·66
H	4·97	4·92
N	7·35	7·65

Somit ist die Reaction gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.C_6H_5\\OH\end{cases} + 2HgO = Hg_2O + H_2O + C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_5\\|\\O\end{cases}$$

verlaufen und ist das resultirende Product wirklich Chinonphenylimid.

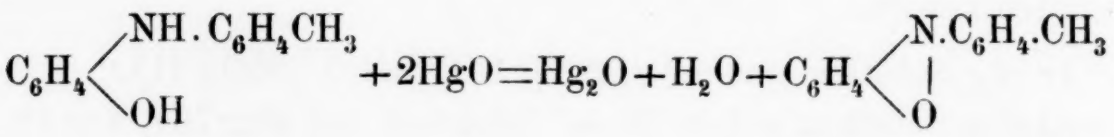
Dasselbe stellt ein schönes Präparat vor; es besteht aus gut ausgebildeten, radial verwachsenen, feuerrothen Krystallen, löst sich leicht in Weingeist, Äther, Chloroform und Benzol, viel weniger in kaltem Ligroin, schmilzt bei 97°; mit Wasser, Alkalien und Säuren gekocht, wird es zersetzt; im letzteren Falle bildet Chinon eines der Zersetzungsproducte.

II.

Chinonparatolylimid $C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_4.CH_3\\|\\O\end{cases}$ wird ebenso leicht und auf ebendieselbe Weise aus Paraoxyparatolylphenylamin $C_6H_4\begin{cases}NH.C_6H_4.CH_3\\OH\end{cases}$ [1] erhalten. Auch hier verlauft die

[1] Hatschek und Zega, Journ. f. pr. Chemie. 209. Berichte, Jhrg. 1886, R, 246.

Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur und quantitativ, ohne irgend welche Nebenproducte zu geben, gemäss der Gleichung:



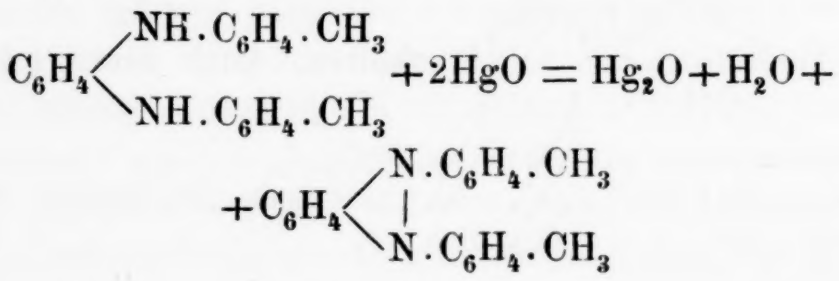
Die Reinigung der nach Abdestiliren des Benzols verbleibenden dunkelrothen Masse geschieht durch Umkrystallisiren aus wenig Ligroin. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·1874*g* Substanz gaben 0·5432*g* CO_2 und 0·0942*g* H_2O.

	Erhalten	Formel $C_{13}H_{11}NO$ verlangt
C	79·05	79·18
H	5·58	5·58

Chinonparatolylimid ist recht gut krystallisirt. Die Krystalle sind von tiefrother Farbe mit einem dunkelgrünen Schimmer. Dieselben schmelzen bei etwa 70°, lösen sich leicht in den gebräuchlichen Solventien, am wenigsten jedoch in Ligroin. Beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien und Säuren werden sie zersetzt, auch wird im letzteren Falle Chinon gebildet.

Obige Thatsachen, deren Zahl möglichst zu vergrössern ich in Bälde bemüht sein werde, beweisen zur Genüge, dass nicht nur Hydrochinon, sondern auch diejenigen seiner Stickstoffabkömmlinge, welche zwei Wasserstoffatome in para-Stellung und in nur indirecter Bindung an Kohlenstoffatomen besitzen, sehr leicht oxydirt werden können, wobei stickstoffhaltige Derivate des Chinons, also: Chinonimide und Azophenylene entstehen. Es ist mir auch gelungen, das Diparatolylparazophenylen aus Diparatolylparaphenylendiamin gemäss der Gleichung:



darzustellen, welches seinen Eigenschaften nach dem Diphenylparazophenylen sich enge anschliesst.

Hiemit schliesse ich diesen Theil meines Berichtes und werde in der nächstens erfolgenden Fortsetzung über andere substituirte Chinonimide und Azophenylene, über deren chemisches Verhalten, sowie über Versuche zur Darstellung des bis nun unbekannten Chinonimids und Azophenylens berichten.

Ich erlaube mir an dieser Stelle zu bemerken, dass, so wie die Chinonimide als Muttersubstanzen der Indophenole und Indoaniline angesehen werden müssen, die aus Azophenylenen zu erlangenden Hydroxy- und Amidokörper — Farbstoffe, den Saffraninen in mancher Beziehung ähnlich — ergeben dürften.

Über die Entstehung einiger Phenylchinolin-Derivate

von

Prof. **H. Weidel** und **G. v. Georgievics**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1888.)

Die Condensationsproducte, welche durch das Aufeinanderwirken von Anilin, oder Ortho- und Metatoluidin auf salzsaures Chinolin bei Gegenwart von Sauerstoff entstehen, sind wie in den betreffenden Abhandlungen[1] gezeigt wurde, in letzter Linie als Para-Amido-Derivate des α-Phenylchinolins zu betrachten, und es ist wohl zu vermuthen, dass die Homologen des Anilins, in welchen die Parastelle (zur NH_2-Gruppe) unbesetzt ist, bei gleicher Behandlungsweise analog constituirte Verbindungen liefern werden.

Zur Vervollständigung der Kenntniss dieser Reaction bleibt daher nur noch übrig zu ermitteln, ob das Verhalten der Derivate und Homologen des Chinolins (speciell der in der α-Stelle substituirten) eine Übereinstimmung mit dem bisher Beobachteten zeigt.

Um hierüber Aufschlüsse zu erhalten, haben wir zunächst Versuche mit dem Paraoxychinolin ausgeführt, möchten uns aber die Untersuchung des Verhaltens des Chinaldins und des γ-Methylchinolins in dieser Richtung noch vorbehalten.

Wir haben das Paraoxychinolin gewählt, weil diese Verbindung so leicht rein und in grossen Quantitäten aus der Parachinolinsulfosäure durch Verschmelzen mit Kali zu erhalten ist, wie dies jüngst von dem Einen[2] von uns gezeigt wurde.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, findet beim Erhitzen des Paraoxychinolins mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Sauerstoff wirklich Condensation statt, doch werden in quantitativer

---

[1] Weidel, Monatshefte für Chemie 1887, S. 120 und Weidel und M. Bamberger, Monatshefte für Chemie 1888, S. 99.

[2] Georgievics, Monatshefte für Chemie 1887, S. 639.

Hinsicht, bei Einhaltung der früher angegebenen Bedingungen, ungünstige Resultate erzielt, daher mussten erst eine Reihe von Versuchen angestellt werden, um die zweckmässigsten Verhältnisse zu ermitteln.

Bei Einhaltung derselben liefert die Reaction zwei charakterisirbare Producte in reichlicher Ausbeute. Das eine steht in Bezug auf seine Constitution im Einklange mit den bisher festgestellten Thatsachen, ist demnach als *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin zu betrachten und kann seine Entstehung durch die Gleichung

$$\underbrace{C_9H_6(OH)N}_{\text{Oxychinolin}} + \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin}} + O = H_2O + \underbrace{NH_2—C_6H_4—C_9H_5(OH)N}_{\text{Amidophenyl-Oxychinolin}}$$

ausgedrückt werden.

Das zweite Product, welches ebenfalls in erheblicher Menge auftritt, verdankt seine Entstehung einer Wasserabspaltung, die im Sinne der Gleichung

$$\underbrace{C_9H_6(OH)N}_{\text{Oxychinolin}} + \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin}} = H_2O + \underbrace{NH_2—C_6H_4—C_9H_6N}_{\text{Amidophenylchinolin}}$$

erfolgt und welche einen Eintritt des Anilinrestes in den Benzolkern des Chinolins an der Parastelle bedingt.

Diese Verbindung ist demnach als Amido-*p*-Phenylchinolin zu bezeichnen.

Wir wollen nun gleich die Darstellung, Trennung und Reinigung der beiden Producte, sowie die Reactionen, welche die Constitution derselben klarstellen, beschreiben.

In das geschmolzene, auf 220° C. erhitzte, aus 36 *g* trockenem salzsaurem Paraoxychinolin, 25 *g* salzsaurem Anilin, 18 *g* Anilin und 3 *g* platinirtem Asbest[1] bestehenden Gemisch wird ein schwacher Strom Sauerstoff eingeleitet. Die anfänglich dünnflüssige, gelbgefärbte Masse färbt sich dadurch braunroth und wird allmälig dicklich. Nach einiger Zeit (circa 5 bis 6 Stunden), während welcher die Temperatur auf 230° C. bis höchstens 235° C. gesteigert wurde, hat die Entwicklung von Wasser und Anilindämpfen fast vollständig aufgehört und ist die

[1] Die Condensation erfolgt auch ohne Platinmohr, sie wird aber durch die Gegenwart desselben beschleunigt.

Masse so zähflüssig geworden, dass die Gasblasen kaum hindurch zu streichen vermögen.

Die erkaltete Schmelze besitzt eine dunkelbraunrothe Farbe, zeigt metallischen Glanz und hat einen an Diphenyl erinnernden Geruch. Sie ist in angesäuertem Wasser in der Hitze nicht allzu schwer löslich. Die Lösung besitzt eine dunkelfeuerrothe Farbe. Sie wird nach Entfernung des platinirten Asbest concentrirt (auf circa $1^1/_2$ *l*) und dann in der Kälte mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Hiedurch scheidet sich eine meist dunkelgraugrün gefärbte, harzige, stark nach Anilin riechende Masse in grossen Flocken ab. Ohne erst filtrirt zu werden, wird das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. (Die Lösung ist bräunlichgelb und fluorescirt prachtvoll blau.) Dieses Lösungsmittel nimmt nebst dem unzersetzten Anilin noch ein krystallisirbares Product (*A*) auf, welches nach dem Abdestilliren zunächst in syrupöser Form hinterbleibt, beim langen Stehen aber erstarrt.

Die ausgeschüttelte Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe, erscheint aber durch eine kleine Quantität einer humösen, pulverigen dunklen Masse getrübt. Sie wird filtrirt, erwärmt, um den gelösten Äther zu verflüchtigen und hierauf mit Kohlensäure in der Siedhitze behandelt. Sobald eine völlige Absättigung des Kalis erfolgt ist, fällt aus der Flüssigkeit ein noch dunkel gefärbtes Product (*B*) aus, welches eine deutlich krystallinische Structur besitzt. Diese von *B* abfiltrirte Lösung endlich, enthält nur geringe Mengen eines Farbstoffes und jene Mengen von Paraoxychinolin, die der Reaction entgangen sind. (Wir haben durch ein ziemlich umständliches Verfahren dasselbe in völlig reiner Form wiedergewonnen und 4 *g* erhalten.)

Amido-*p*-Phenylchinolin.

Der mit (*A*) bezeichnete Theil enthält die Gesammtmenge des bei der Reaction entstandenen Amido- (*p*) Phenylchinolin und das überschüssig zugesetzte Anilin. Da durch Absaugen der breiig erstarrten, dunkelgefärbten Krystallmasse eine Trennung der beiden Verbindungen nicht zu bewerkstelligen war, wurde das Gemisch in eine Retorte überleert und dort so lange bei circa 210° C. erhalten, bis alles Anilin abdestillirt war. (Ein Temperatursteigern über 210° ist nicht rathsam, weil bei Gegenwart von

Luft eine theilweise Zersetzung stattfindet.) Der Destillationsrückstand, der nach dem Abkühlen zu einer asphaltartigen Masse erstarrt, wird hierauf in Benzol aufgelöst. Die bräunlichgelb gefärbte, von humösen Zersetzungsproducten filtrirte Lösung hinterlässt nach dem Abjagen des Benzols einen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallisirt. Zur weiteren Reinigung wird diese Ausscheidung zwei bis dreimal im Vacuum umdestillirt. Die Base ist nicht allzuschwer flüchtig; sie condensirt sich im Retortenhalse zu einem dicklichen Öl, welches alsbald zu einer blättrigen, gelb gefärbten Masse erstarrt. Diese wird in absolutem Alkohol gelöst und durch Abdunsten desselben in perlmutterglänzenden, lichtgelb gefärbten, monoklinen Krystallblättchen erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist die Substanz völlig rein.

Das Amido-*p*-Phenylchinolin ist weder in kaltem, noch in warmem Wasser löslich; Äther, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform lösen es, namentlich in der Wärme leicht auf. Die reine Substanz schmilzt bei 182° C. und verflüchtigt sich fast unzersetzt bei höherer Temperatur. Wird eine Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure mit der Lösung eines Nitrates oder mit Salpetersäure versetzt, so färbt sich dieselbe anfänglich tief violett und wird allmälig dunkelblau. Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Weiters ist das Amido-*p* Phenylchinolin durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Wird eine alkoholische Lösung desselben langsam über Schwefelsäure verdunsten gelassen, so bilden sich bei einiger Sorgfalt grosse, schön ausgebildete, diamantglänzende, durchsichtige, schwach grünlichgelb gefärbte Krystalle. Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine Untersuchung derselben vorzunehmen.

Er theilt hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1 \cdot 4790 : 1 : 1 \cdot 1652 \quad ac = 109°36'$

Beobachtete Formen: 100, 110, 101, 111.

Die Krystalle haben durch das Vorherrschen der Fläche 110 prismatischen Habitus.

Spaltbarkeit vollkommen parallel der Fläche 101.

Aus den Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz, rechnet sich die Formel $C_{15}H_{12}N_2$.

I. 0·2187 *g* Substanz gaben 0·6548 *g* Kohlensäure und 0·1100 *g* Wasser.
II. 0·2443 *g* Substanz gaben 0·7332 *g* Kohlensäure und 0·1229 *g* Wasser.
III. 0·2615 *g* Substanz gaben 29·9 cm^3 Stickstoff bei 17·8° C. und 742·4 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{12}N_2$
C	81·66	81·91	—	81·81
H	5·59	5·58	—	5·45
N	—	—	12·91	12·72

Die gegebene Formel konnte bestätigt werden durch die Bestimmung der Dampfdichte. Dieselbe wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode vorgenommen. Die erhaltenen Werthe stimmen indess nur annähernd, da in Folge der hohen Temperatur des Bleibades und durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes eine partielle Zersetzung der Substanz eintritt.

0·0679 *g* Substanz verdrängten 7·9 cm^3 Luft bei 13·1° C. und 758·4 *mm*.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu

	$C_{15}H_{12}N_2$
204·6	220

Das Amido-*p*-Phenylchinolin verbindet sich mit Säuren und liefert Doppelverbindungen mit Platin- und Goldchlorid. Letztere sind fast unlösliche, mikrokrystallinische Niederschläge, die nichts charakteristisches besitzen. Wir haben daher eine nähere Untersuchung derselben nicht angestellt, sondern nur die Salzsäureverbindung dargestellt.

Salzsaures Amido-*p*-Phenylchinolin. Beim Zusammenbringen der Base mit concentrirter oder verdünnter heisser Salzsäure wird zunächst eine gelbrothe harzige Masse gebildet, die in Wasser beim Kochen löslich ist. Nach dem Concentriren dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten prächtig glänzende, feuriggelb gefärbte, anscheinend rhombische, dünne Krystallnadeln ab, welche öfters eine bedeutende Länge erreichen. Die Substanz ist in heissem Wasser leicht und ohne Zersetzung lös-

lich. Eine Chlorbestimmung in der durch Umkrystallisiren gereinigten, bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab:

0·2746 *g* Substanz gaben 0·1559 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{12}N_2 + HCl}$
Cl.....14·04	13·84

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Wasserbestimmung zeigt, 2 Molekule Krystallwasser.

0·1053 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0128 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{12}N_2 + HCl + 2H_2O}$
H_2O.....12·16	12·30

Aus dem Amido-*p*-Phenylchinolin sind leider charakterisirbare, zu weiteren Reactionen brauchbare Derivate nicht zu erhalten, da dasselbe bei den meisten Versuchen, erstlich schön gefärbte, intermediäre, nicht fassbare Producte liefert, die bei weiterer Behandlung Harzmassen geben. So haben wir getrachtet, ein Oxy-*p*-Phenylchinolin aus der, durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das Chlorat der Base hervorgehenden Diazoverbindung zu gewinnen. Die Bildung des letzteren findet in der That sehr leicht statt; auch zerfällt sie beim Kochen mit Salzsäure unter lebhafter Stickstoffentwicklung, liefert aber nur äusserst geringe Quantitäten eines krystallinischen Oxydproductes, während der grösste Theil in harzige Substanzen verwandelt wird. Nur im Falle eine erheblich grössere Menge von Kaliumnitrit, als die Theorie erfordert, in Anwendung gebracht wird, bildet sich nach dem Zerlegen der Diazoverbindung ziemlich glatt ein nitrirtes Oxy-*p*-Phenylchinolin, welches wir vorläufig einer eingehenden Untersuchung nicht unterzogen haben.

Oxydation des Amido-*p*-Phenylchinolin.

Wir wollten das Oxy-*p*-Phenylchinolin darstellen, um es zu oxydiren, da in ähnlichen Fällen durch diese Reaction eine sichere

Basis für die Beurtheilung der Constitution gewonnen wurde. Da es uns aber trotz der bedeutenden Materialopfer nicht gelungen ist, die erforderlichen Mengen zu erhalten, so haben wir versucht, das Amido-*p*-Phenylchinolin direct in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren.

Zu diesem Behufe lässt man in die verdünnte, siedend heisse Lösung der Base in Schwefelsäure, allmälig eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung einfliessen. Die Verhältnisse waren so gewählt, dass die Bildung einer Chinolincarbonsäure hätte erfolgen können

$$2C_{15}H_{12}N_2 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 = 2C_{10}H_7NO_2 + \\ + 23H_2O + 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 10CO_2 + O.$$

Die Lösung des übermangansauren Kali wird anfänglich rasch verbraucht, die Flüssigkeit bleibt klar, färbt sich gelbbraun, wird aber bei weiterer Zugabe des Oxydationsmittels hellgelb. Gegen das Ende der Reaction findet, trotz des in Anwendung gebrachten Schwefelsäureüberschusses, eine Abscheidung von Manganoxyden statt. Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels eingetragen und die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten war, wurden die Manganoxyde durch Zugabe von schwefliger Säure gelöst. Die von braunen humösen Flocken filtrirte Lösung wird in der Kälte mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Das lichtgelb gefärbte Filtrat dampft man am Wasserbade zur Trockne ab und extrahirt die Salzmasse mit absolutem Alkohol. Derselbe löst die beiden, durch die Oxydation gebildeten Säuren (die Ammonsalze derselben haben sich beim Abdampfen zersetzt) und die nebenbei entstandenen harzigen Producte und hinterlässt nach dem Abdestilliren einen gelbbraun gefärbten krystallinischen Rückstand. Derselbe wird in viel siedendem Wasser aufgenommen (dadurch wird die Hauptmenge der Harze entfernt), die filtrirte, mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert die Säuren in reinerer Form. Durch oftmaliges, systematisches, fractionirtes Krystallisiren kann das Gemenge in einen sehr schwer löslichen Antheil (*a*) und in einen etwas leichter löslichen Theil (*b*) zerlegt werden.

Die Säure (*a*), welche in minimen Quantitäten entsteht, bildet ein weisses lockeres Krystallpulver, welches aus feinen Nädelchen besteht, die bei 285° C. noch nicht schmelzen und die mit Kalk

gemischt im Röhrchen erhitzt ein Destillat liefern, welches deutlich nach Chinolin riecht. Es ist zu vermuthen, dass diese Säure identisch mit *p*-Chinolinbenzcarbonsäure ist, denn die Angaben, welche Schlosser und Skraup[1] von dieser Substanz machen, stimmen mit den Eigenschaften unseres Präparates überein.

Die zweite, mit (*b*) bezeichnete Verbindung ist, wie der directe Vergleich gezeigt hat, identisch mit α-Oxynicotinsäure.[2]

Nach Reinigung stellt dieselbe eine prächtig, in langen Nadeln krystallisirte, glänzende, krystallwasserfreie Substanz dar, die bei 256° C. (uncorr.) schmilzt. Mit Silbernitrat gibt sie nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung. Eisenchlorid färbt nicht zu verdünnte Lösungen derselben gelb. (In der citirten Abhandlung ist angegeben, dass Eisenchlorid keine Farbenreaction hervorbringt; dies ist für verdünnte Lösungen richtig, für concentrirte Lösungen aber muss diese Angabe berichtigt werden, denn wie ein Versuch mit dem Originalpräparate gezeigt hat, gibt dieselbe eine gelbe Reaction.) Mit Zinkstaub erhitzt, lieferte die Säure reichliche Mengen von Pyridin. Die Identität unserer Säure mit α-Oxynicotinsäure wird auch durch die Analyse bestätigt.

0·2012 *g* Substanz gaben 0·3807 *g* Kohlensäure und 0·0678 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_5NO_3$
C	51·60	51·79
H	3·74	3·59

Die Ausbeute an α-Oxynicotinsäure ist nicht beträchtlich, doch wesentlich besser als die des Productes (*a*). Wir erhielten aus 8 *g* Amido-*p*-Phenylchinolin circa 0·7 *g* reine Oxynicotinsäure.

Wir habe die Oxydationsversuche wiederholt und abgeändert, um grössere Mengen des Productes (*a*) zu gewinnen, doch waren dieselben nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Als wir eine geringere Menge des Oxydationsmittels, als durch die

---

[1] Monatshefte 1881, S. 526.

[2] Weidel und Strache, Monatshefte für Chemie 1886, S. 280.

Basis für die Beurtheilung der Constitution gewonnen wurde. Da es uns aber trotz der bedeutenden Materialopfer nicht gelungen ist, die erforderlichen Mengen zu erhalten, so haben wir versucht, das Amido-*p*-Phenylchinolin direct in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren.

Zu diesem Behufe lässt man in die verdünnte, siedend heisse Lösung der Base in Schwefelsäure, allmälig eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung einfliessen. Die Verhältnisse waren so gewählt, dass die Bildung einer Chinolincarbonsäure hätte erfolgen können

$$2C_{15}H_{12}N_2 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 = 2C_{10}H_7NO_2 + \\ + 23H_2O + 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 10CO_2 + O.$$

Die Lösung des übermangansauren Kali wird anfänglich rasch verbraucht, die Flüssigkeit bleibt klar, färbt sich gelbbraun, wird aber bei weiterer Zugabe des Oxydationsmittels hellgelb. Gegen das Ende der Reaction findet, trotz des in Anwendung gebrachten Schwefelsäureüberschusses, eine Abscheidung von Manganoxyden statt. Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels eingetragen und die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten war, wurden die Manganoxyde durch Zugabe von schwefliger Säure gelöst. Die von braunen humösen Flocken filtrirte Lösung wird in der Kälte mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Das lichtgelb gefärbte Filtrat dampft man am Wasserbade zur Trockne ab und extrahirt die Salzmasse mit absolutem Alkohol. Derselbe löst die beiden, durch die Oxydation gebildeten Säuren (die Ammonsalze derselben haben sich beim Abdampfen zersetzt) und die nebenbei entstandenen harzigen Producte und hinterlässt nach dem Abdestilliren einen gelbbraun gefärbten krystallinischen Rückstand. Derselbe wird in viel siedendem Wasser aufgenommen (dadurch wird die Hauptmenge der Harze entfernt), die filtrirte, mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert die Säuren in reinerer Form. Durch oftmaliges, systematisches, fractionirtes Krystallisiren kann das Gemenge in einen sehr schwer löslichen Antheil (*a*) und in einen etwas leichter löslichen Theil (*b*) zerlegt werden.

Die Säure (*a*), welche in minimen Quantitäten entsteht, bildet ein weisses lockeres Krystallpulver, welches aus feinen Nädelchen besteht, die bei 285° C. noch nicht schmelzen und die mit Kalk

gemischt im Röhrchen erhitzt ein Destillat liefern, welches deutlich nach Chinolin riecht. Es ist zu vermuthen, dass diese Säure identisch mit *p*-Chinolinbenzcarbonsäure ist, denn die Angaben, welche Schlosser und Skraup[1] von dieser Substanz machen, stimmen mit den Eigenschaften unseres Präparates überein.

Die zweite, mit (*b*) bezeichnete Verbindung ist, wie der directe Vergleich gezeigt hat, identisch mit α-Oxynicotinsäure.[2]

Nach Reinigung stellt dieselbe eine prächtig, in langen Nadeln krystallisirte, glänzende, krystallwasserfreie Substanz dar, die bei 256° C. (uncorr.) schmilzt. Mit Silbernitrat gibt sie nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung. Eisenchlorid färbt nicht zu verdünnte Lösungen derselben gelb. (In der citirten Abhandlung ist angegeben, dass Eisenchlorid keine Farbenreaction hervorbringt; dies ist für verdünnte Lösungen richtig, für concentrirte Lösungen aber muss diese Angabe berichtigt werden, denn wie ein Versuch mit dem Originalpräparate gezeigt hat, gibt dieselbe eine gelbe Reaction.) Mit Zinkstaub erhitzt, lieferte die Säure reichliche Mengen von Pyridin. Die Identität unserer Säure mit α-Oxynicotinsäure wird auch durch die Analyse bestätigt.

0·2012 *g* Substanz gaben 0·3807 *g* Kohlensäure und 0·0678 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_5NO_3$
C	51·60	51·79
H	3·74	3.59

Die Ausbeute an α-Oxynicotinsäure ist nicht beträchtlich, doch wesentlich besser als die des Productes (*a*). Wir erhielten aus 8 *g* Amido-*p*-Phenylchinolin circa 0·7 *g* reine Oxynicotinsäure.

Wir habe die Oxydationsversuche wiederholt und abgeändert, um grössere Mengen des Productes (*a*) zu gewinnen, doch waren dieselben nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Als wir eine geringere Menge des Oxydationsmittels, als durch die

---

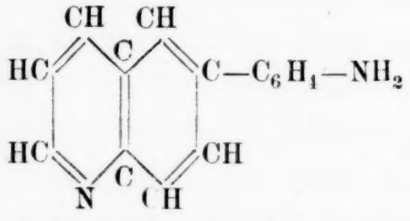
[1] Monatshefte 1881, S. 526.

[2] Weidel und Strache, Monatshefte für Chemie 1886, S. 280.

Gleichung verlangt wird, verwendeten, erhielten wir grössere Massen harziger Producte und bei Anwendung bedeutenderer Mengen, war die Säure (*a*) überhaupt nicht aufzufinden. Fast erscheint es, als würde aus zuerst entstehender *p*-Chinolinbenzcarbonsäure durch die weitere Oxydation α-Oxynicotinsäure gebildet. Versuche hierüber sollen weitere Aufschlüsse verschaffen.

Wenn auch die, bei den Oxydationsversuchen erhaltenen Resultate nicht von dem erhofften Erfolge begleitet waren, so liefern dieselben doch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution des in Rede stehenden Amidophenylchinolins. Die Bildung der α-Oxynicotinsäure lässt jedenfalls vermuthen, dass der Eintritt des Anilinrestes nicht im Pyridin-, sondern im Benzolkern des *p*-Oxychinolins erfolgt ist. Weiters berechtigt die Entstehungsweise des Reactionsproductes zur Annahme, dass durch die wasserentziehende Wirkung des salzsauren Anilins bei hoher Temperatur, ein Austritt der, in der Parastellung befindlichen OH-Gruppe mit einem H-Atom des Anilins in Form von Wasser erfolgt und diess die Vereinigung der beiden Reste bedingt.

Die folgende Formel, in welcher die Stellung der NH_2-Gruppe nicht präcisirt ist, soll die Bildungs- und Reactionsweise der besprochenen Verbindung veranschaulichen.



Amido-*p*-Phenylchinolin.

p-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin.

Die durch Fällen mit Kohlensäure entstandene Ausscheidung (*B*), welche zunächst eine bräunliche Farbe besitzt, enthält neben dem Oxyamidophenylchinolin eine geringe Quantität eines amorphen Zersetzungsproductes und etwas Paraoxychinolin. Die Reinigung dieses Productes, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, erfolgt dadurch, dass man es neuerdings in sehr verdünnter Kalilauge löst und hierauf die

gelbbraun gefärbte Lösung in der Kälte mit reinem gepulvertem Kochsalz versetzt. Dadurch findet eine fast vollständige Abscheidung der amorphen Substanz statt und nun wird die filtrirte gelbe Lösung (der Niederschlag wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen) in der Hitze wieder mit Kohlensäure neutralisirt. Die jetzt entstehende krystallinische Fällung besitzt eine röthlich gelbe Farbe und ist frei von *p*-Oxychinolin, denn dieses ist in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumcarbonat ziemlich löslich. Nach dem Filtriren und sorgfältigem Auswaschen wird die Ausscheidung durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gelöst. Bei entsprechender Concentration krystallisirt die Salzsäureverbindung in röthlich gelben kleinen Nadeln aus. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren ist das Salz so weit gereinigt, dass durch Zersetzung der sehr verdünnten wässerigen heissen Lösung desselben mit Natriumbicarbonat eine Abscheidung der Base in reiner Form erfolgt. Dieselbe ist in Wasser kaum löslich und kann daher durch Auswaschen leicht von der natronhältigen Flüssigkeit vollkommen getrennt werden.

So dargestellt bildet das *p*-Amido-α-Phenyl-*p* Oxychinolin ein lockeres Haufwerk von licht eigelb gefärbten, feinen, glanzlosen Krystallnadeln, die sich im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft, durch die Einwirkung der Kohlensäure, gelblich färben. Die Base wird selbst von siedendem Wasser nur in Spuren aufgenommen. Äther, Benzol, Xylol lösen in der Siedhitze nur geringe Quantitäten derselben auf; etwas leichter ist sie in Amylalkohol löslich. In verdünnten Säuren oder Alkalien ist die Verbindung leicht löslich.

Beim Erhitzen färbt sich das Oxyamidophenylchinolin anfänglich röthlichgelb (230), dann braun (250) und ist vor dem völligen Schmelzen zum grössten Theil zersetzt. Der nur annäherungsweise bestimmbare Schmelzpunkt liegt bei 294° C. (uncorr.)

Die Analysen der krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ gerechnet wurde.

I. 0·2572 *g* Substanz gaben 0·7194 *g* Kohlensäure und 0·1235 *g* Wasser.
II. 0·1877 *g* Substanz gaben 0·5236 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser.
III. 0·2373 *g* Substanz gaben 25·7 cm^3 Stickstoff bei 24·5° C. und 746·9 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{12}N_2O$
C	76·28	76·08	—	76·27
H	5·33	5·16	—	5·08
N	—	—	11·89	11·86

Das *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin verbindet sich sowohl mit Basen als mit Säuren. Erstere bilden gelb gefärbte Producte, die schlecht krystallisiren und sehr zersetztlich sind; deshalb haben wir nur eine Untersuchung der Verbindungen unserer Base mit Letzteren ausgeführt und konnten durch dieselbe die gegebene Formel bestätigen.

Salzsaures-*p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin. Wird die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure eingeengt, so scheidet sich beim Stehen eine röthlichgelbe Verbindung ab, die namentlich in warmem Wasser leicht löslich ist. Nach dem Wiederauflösen bilden sich kleine, glänzende, dunkelroth gefärbte Krystallkörner, die weit schwieriger löslich sind. Die erst entstehende Verbindung ist offenbar zweifach salzsaures Oxyamidophenylchinolin, welches durch die Einwirkung von Wasser zum Theile in die einfach saure Verbindung übergeführt wird. In der That zeigt die Chlorbestimmung, die mit dem mehrmals umkrystallisirtem, bei 100° C. getrocknetem Präparate ausgeführt wurde, einen für 1 Mol. Salzsäure stimmenden Chlorgehalt.

0·3592 *g* Substanz gaben 0·1845 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{12}N_2O+HCl$
Cl	12·70	13·02

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·3965 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0120 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{12}N_2O+HCl+\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	3·02	3·19

Die beschriebene Salzsäureverbindung ist ausgezeichnet durch das grosse Färbungsvermögen, welches sie für Seide, Wolle und dergleichen besitzt.

Schwefelsaures *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin. Aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wird bei hinreichender Concentration zunächst ein fast farbloses Sulfat abgeschieden, welches von der sehr sauren Mutterlauge befreit, von Wasser leicht mit röthlichgelber Farbe gelöst wird. Bei längerem Stehen dieser Lösung bilden sich kleine, schwach glänzende, morgenrothe Krystallnadeln, die selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind.

Auch hier findet durch Wasser eine Zerlegung der vorerst entstandenen, zweifach sauren Verbindung statt. Um die Umwandlung in die zweite Verbindung zu vervollständigen, ist es nöthig, das Salz öfters umzukrystallisiren. Auch diese Verbindung besitzt ein bedeutendes Färbevermögen. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 265° C. (uncorr.)

Die Schwefelsäurebestimmung in der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab:

0·4400 *g* Substanz gaben 0·1829 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	$2(C_{15}H_{12}N_2O) + SH_2O_4$
SH_2O_4 . . . . . 17·48	17·19

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4605 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0203 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_{15}H_{12}N_2O) + SH_2O_4 + 1^1/_2H_2O)$
H_2O . . . . . 4·41	4·52

Acetylverbindung. Das *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin wird durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in ein Diacetylproduct übergeführt. Dasselbe scheidet sich aus der Reactionsmasse durch Behandlung mit Wasser in Form einer grauweissen krümmlichen Masse ab, welche in siedendem Alkohol leicht löslich ist. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt die

Verbindung in nahezu farblosen, glänzenden, rhombischen, dünnen Blättchen aus. Das Acetylproduct wird durch verdünnte Kalilauge in der Kälte nicht verändert. Erst beim längeren Kochen wird sie unter Zersetzung aufgelöst. Sie liefert mit Säuren gut krystallisirte, farblose Salze. Die Analysen der getrockneten Substanz zeigen, dass durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid zwei Acetylreste in das Molekül der Base eingetreten sind.

I. 0·2578 *g* Substanz gaben 0·6725 *g* Kohlensäure und 0·1148 *g* Wasser.
II. 0·2105 *g* Substanz gaben 16·4 cm^3 Stickstoff bei 27·5° C. und 742·8 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_9N—NH(C_2H_3O)O(C_2H_3O)$
C	71·14	—	71·25
H	4·94	—	5·00
N	—	8·37	8·75

Zu den Versuchen, welche wir zur Ermittlung der Constitution des Condensationsproductes ausführten, haben wir nicht das *p*-Amido-*α*-Phenyl-*p*-Oxychinolin direct, sondern wie bei den früheren Untersuchungen, das entsprechende Oxyproduct verwendet, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure leicht zu erhalten ist.

p-Oxy-*α*-Phenyl-*p*-Oxychinolin.

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt in quantitativer Ausbeute, ohne Bildung von Nebenproducten, wenn die berechnete Menge von Kaliumnitrit (in wenig Wasser gelöst) in die durch Eis gekühlte Lösung des Amidoproductes in concentrirter Salzsäure (ein bedeutender Überschuss derselben ist Bedingung, um gute Resultate zu erzielen) allmälig eingetragen wird. Hieraus wird in gewöhnlicher Weise erst durch Einleiten von Kohlensäure die salpetrige Säure verjagt und dann rasch aufgekocht, um die entstandene Diazoverbindung zu zersetzen. Beim Abkühlen der, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekochten Lösung scheidet sich die salzsaure Verbindung des Oxy-*α*-Phenyl-*p*-Oxychinolins, die in concentrirter Salzsäure kaum löslich ist, in feinen, lichtgelb gefärbten, verfilzten Nadeln ab. Diese Aus-

scheidung wird nach dem Erkalten abgesaugt und einige Male unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die gereinigte, in Wasser leicht lösliche Salzsäureverbindung wird schliesslich in verdünnter Lösung mit Natriumacetat zerlegt. Dadurch scheidet sich das Oxyproduct in Form eines flockigen, fast weissen Niederschlages ab. Diese Fällung liefert endlich, nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, die Substanz in vollkommen reinem Zustande.

Das *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin bildet eine lockere, glanzlose, gelblich weisse, wollige Masse, die aus haarfeinen Krystallnadeln besteht. Es ist selbst in siedendem Wasser nur in Spuren löslich. Leicht wird die Verbindung von Alkohol und Amylalkohol aufgenommen. Auch verdünnte Säuren, verdünnte Alkalien und Soda vermögen sie in Lösung zu bringen. Der Schmelzpunkt der nicht unzersetzt flüchtigen Verbindung wurde bei 247° C. (uncorr.) gefunden. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben Werthe, die mit den aus der Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2506 *g* Substanz gaben 0·6946 *g* Kohlensäure und 0·1042 *g* Wasser.
II. 0·2542 *g* Substanz gaben 13·9 cm^3 Stickstoff bei 15·9° C. und 734·4 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{11}NO_2$
C	75·59	—	75·94
H	4·62	—	4·64
N	—	6·17	5.90

Dass das *p*-Amido-, respective *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin wirklich als α-Phenylchinolinderivat betrachtet werden muss, wird durch die Bildung des α-Phenylchinolin bei der

Reduction mit Zinkstaub

ausser Frage gestellt. Man erhält dasselbe in vorzüglicher Ausbeute, wenn ein Gemisch von 40 Theilen Zinkstaub und 1 Theil des Oxyproductes, bei nicht allzu hoher Temperatur erhitzt wird. Es destillirt dabei ein farbloses Öl, welches schon in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Nur gegen das Ende der Reaction werden

minime Quantitäten eines nicht erstarrenden Productes gebildet und treten uncondensirbare Dämpfe auf.

Durch Rectification wird das Rohdestillat vorgereinigt, dann wird die abgepresste Krystallmasse mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so vollkommen farblose glänzende, asbestartige Krystallnadeln, welche bei 83° C. schmelzen und die auch alle äusseren Eigenschaften des α-Phenylchinolin besitzen. Die Analyse lieferte auch Zahlen, welche mit den gerechneten vollkommen im Einklange stehen.

0·2425 *g* Substanz gaben 0·7814 *g* Kohlensäure und 0·1182 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{11}N$
C .....87·87	87·80
H ..... 5·41	5·36

Wir haben zum Überflusse die Pikrinsäureverbindung des α-Phenylchinolins (aus Zimmtaldehyd und Anilin) dargestellt.

Die Pikrinsäureverbindung des α-Phenylchinolins bildet ein, in Alkohol sehr schwer lösliches, licht citronengelb gefärbtes Pulver, welches aus kleinen, glänzenden Kryställchen besteht, die prismatischen Habitus besitzen. Sie entsteht beim Vermischen heisser alkoholischer Lösungen von Pikrinsäure und α-Phenylchinolin und kann durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 189—190° (uncorr.) gefunden. Die Pikrinsäurebestimmung zeigt, dass die Verbindung 1 Mol. derselben enthält.

0·449 *g* Substanz gaben 0·2558 *g* pikrinsaures Ammon.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{11}N+C_6H_2(NO_2)_3OH$
Pikrinsäure .....52·94	52·76

Das in gleicher Weise dargestellte Pikrat unseres aus *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin gewonnenen Reductionsproductes hatte alle äusseren Eigenschaften der beschriebenen Verbindung und verflüssigte sich bei 190° C. (uncorr.)

Nach diesen Resultaten ist wohl an der Identität unseres Destillationsproductes mit α-Phenylchinolin nicht zu zweifeln und

somit ist bewiesen, dass bei der Condensation der Eintritt des Anilinrestes an der α-Stelle in Chinolin erfolgte.

Die Stellung der NH_2-, respective der OH-Gruppe in Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin ergab sich durch das Resultat einer

Oxydation mit schmelzendem Ätzkali.

Für diese haben wir (weil bei früherer Gelegenheit es sich als vortheilhaft erwies) das Hydroproduct verwendet. Dasselbe bildet sich sehr leicht aus dem *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure. Die Salzsäureverbindung der Hydrobase bildet eine lichtgelb gefärbte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche in Wasser leicht, schwieriger in concentrirter Salzsäure löslich ist.

Beim Verschmelzen dieser Verbindung mit der 20fachen Menge Ätzkali (hiebei treten alle die Erscheinungen ein, die seinerzeit beobachtet wurden und müssen auch die dort gegebenen Vorschriften eingehalten werden) bildet sich neben *p*-Oxybenzoesäure eine geringe Quantität einer schwer löslichen stickstoffhältigen Säure.

Erstere lässt sich leicht in der gewöhnlichen Weise (Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Schmelze) gewinnen und durch die partielle Fällung mit Bleizucker reinigen.

Die so dargestellte Säure hatte alle Eigenschaften der *p*-Oxybenzoësäure, zeigte den Schmelzpunkt 211° C. (uncorr.) und gab bei der Analyse Zahlen, die mit denen aus der Formel gerechneten vollkommen übereinstimmen. An der Identität ist daher nicht zu zweifeln.

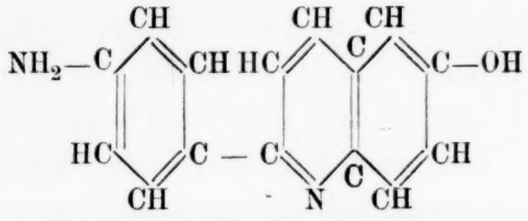
0·2754 *g* Substanz gaben 0·6144 *g* Kohlensäure und 0·1144 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

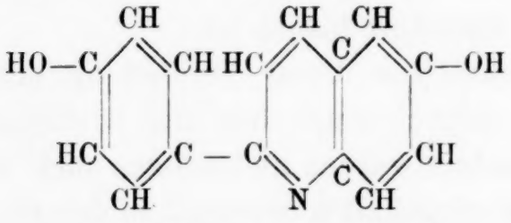
	$\underbrace{C_7H_6O_3}$
C .....60·84	60·86
H ..... 4·61	4·34

Auf eine Untersuchung des zweiten (stickstoffhältigen) Oxydationsproductes, welches sich nur in sehr geringer Menge bildet und sich beim längerem Stehen der sauer gemachten Lösung der Schmelze in Form weisser Flocken abscheidet, konnte nicht eingegangen werden.

Die Bildung der *p*-Oxybenzoësäure, sowie die Entstehung des α-Phenylchinolins aus dem Oxyphenyloxychinolin, ermöglicht die Aufstellung von Constitutionsformeln für die besprochenen Verbindungen, welche durch die folgenden Schemata zum Ausdruck gebracht werden sollen.



p-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin.



p-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin.

Die Condensationsproducte Amido-*p*-Phenylchinolin und *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin bilden sich unter den beschriebenen Verhältnissen in ansehnlicher Menge; wir erhielten aus der Eingangs angegebenen Menge (36 *g* salzsaures Paraoxychinolin = 28·7 *g* Paraoxychinolin) 12 *g* Amido-*p*-Phenylchinolin und 13 *g* *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin. Berücksichtigt man weiters, dass 4 *g* Paraoxychinolin zurückgewonnen wurden, so ist die Ausbeute an charakterisirbaren Producten wohl sehr bedeutend. Wir haben die Condensation einige Male ausgeführt und in zwei Fällen eine etwas geringere, in einem sogar günstigere Ausbeuten erzielt. Ausser den beiden beschriebenen Verbindungen scheint sich noch ein dritter Körper zu bilden (Farbstoff, der bisweilen krystallisirt erhalten wird). Wir konnten jedoch nur kleine, für die Untersuchung unzureichende Mengen desselben gewinnen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich:

1. Bei Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von *p*-Oxychinolin und salzsaurem Anilin vollzieht sich eine Condensation der beiden Körper in demselben Sinne, wie sie seinerzeit bei

den aus Anilin und Toluidin und Chinolin bestehenden Gemischen beobachtet wurde, und entsteht eine als *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin ($C_{15}H_{12}N_2O$) zu betrachtende Verbindung.

2. Neben der erwähnten Condensation spielt sich noch eine zweite Reaction ab, durch welche in Folge des Austrittes der OH-Gruppe des *p*-Oxychinolins und eines H-Atomes des Anilins ein Amido-*p*-Phenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) gebildet wird.

3. Die Constitution des *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin ist bewiesen durch die Reduction des entsprechenden Oxyproductes ($C_{15}H_{11}NO_2$) mit Zinkstaub, wodurch α-Phenylchinolin gebildet wird und weiters durch die Entstehung von *p*-Oxybenzoesäure beim Verschmelzen des Hydroproductes mit Ätzkali.

4. Ist aus den Ergebnissen der bisher studirten Condensationsvorgänge zu folgern, dass alle im Benzolkern substituirten Chinolinderivate mit Anilin und dessen Homologen bei analoger Behandlung *p*-Amidirte α-Phenylchinolinderivate erzeugen werden.

Zur Kenntniss des Schellacks

(I. Mittheilung)

von

Rudolf Benedikt und **Edmund Ehrlich.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1888.)

In dem 1869 erschienenen grundlegenden Werke von Julius Wiesner: „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame“ sagt Hlasiwetz, welcher den Abschnitt: „Zur Chemie der Harze“ dazu geliefert hat:

„Eine noch nicht vollendete Untersuchung über den Schellack zeigte, dass dieses Harz interessante Besonderheiten bietet.“

Seither hat sich Herr Max Preschern in Hlasiwetz' Laboratorium mit diesem Harz beschäftigt und gefunden, dass dasselbe beim Schmelzen mit Natron- oder Kalihydrat Azelaïnsäure liefert. Zu demselben Resultate war schon früher v. Barth gelangt, ohne dasselbe jedoch veröffentlicht zu haben.

Aus diesem Ergebnisse schloss Preschern, „dass im Schellack ein Harz enthalten sei, welches ganz andern Verbindungen seinen Ursprung verdankt, als die bisher untersuchten Harze“, indem die Terpenharze durch Oxydation von Terpenen, die Harze der Umbelliferen und andere aus sauerstoffhaltigen Ölen der aromatischen Reihe, der Schellack dagegen aus gewissen Wachsarten und Fetten entstehe.

Die Methode der gemässigten Oxydation in alkalischer Lösung hat in den letzten Jahren so überraschende Aufschlüsse über die Constitution mancher Körpergruppen geliefert, dass der Versuch angezeigt schien, die nicht krystallisirbaren Bestandtheile

einiger Harze derselben zu unterziehen. Wir haben mit dem Schellack begonnen und theilen unsere bisherigen Erfahrungen über denselben mit, welche bei der grossen Schwierigkeit, welche die Untersuchung bietet, freilich noch spärliche sind.

Wir haben gefunden, dass

1. ein grosser Theil des Schellackharzes durch verdünnte Alkalien in eine balsamähnliche Masse verwandelt wird, welche wir „flüssigen Schellack“ nennen,

2. das vom Schellackwachs befreite Harz bei der Oxydation mit Permanganat in stark alkalischer Lösung eine reichliche Ausbeute an Azelaïnsäure gibt.

Verhalten gegen Ätzalkalien.

Für eine Reihe von technischen Verwendungen wird der Schellack von Wachs befreit. Dies geschieht durch Kochen mit verdünnten Sodalösungen. Ein passendes Verhältniss ist z. B. 100 Theile Schellack, 50 Theile kohlensaures Natron und 2000 Theile Wasser. Sobald sich das Wachs im geschmolzenen Zustande an der Oberfläche angesammelt hat, lässt man erkalten, hebt das erstarrte Wachs ab und filtrirt die Flüssigkeit, falls eine vollständigere Reinigung erwünscht ist. Aus dem Filtrate fällt das Harz beim Ansäuern in bröckeligen Massen aus, die zusammengeschmolzen die Härte des rohen Schellacks haben und beim Kochen mit Wasser zwar weich werden, aber nicht schmelzen.

Wird Schellack hingegen längere Zeit mit concentrirten Sodalösungen gekocht, so erstarrt er nach dem Ausfällen nicht mehr vollständig, sondern bleibt weich.

Diese Veränderung rührt davon her, dass ein Theil des Harzes in eine balsamähnliche, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Masse übergegangen ist.

Diese Umwandlung geht weit rascher und vollständiger vor sich, wenn man mit kaustischen Alkalien kocht, z. B. 1 *kg* Schellack mit 300 *g* Natronhydrat und 20 *l* Wasser. Das Harz wird vorher durch Kochen mit kohlensaurem Natron in der oben beschriebenen Weise von Wachs befreit. Eine nach $^1/_4$stündigem Kochen herausgenommene Probe lässt beim Ansäuern schon

nicht mehr hartes, sondern klebriges Harz ausfallen. Die Flüssigkeit wird unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers zwei Stunden im Sieden erhalten, dann erkalten gelassen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Harz scheidet sich zum Theile an den Wänden der Gefässe ab, wesshalb man das Ansäuern der erkalteten Lösung am besten gleich in Schüttelflaschen vornimmt. Der andere Theil des Harzes bleibt in der Flüssigkeit suspendirt. Man schüttelt das Ganze wiederholt mit Äther aus, destillirt die Auszüge ab und erwärmt den Rückstand bis zur vollständigen Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbade.

Wir bezeichnen dieses noch nicht ganz homogene Product als rohen flüssigen Schellack.

Die Ausbeute aus wachsfreiem Schellack beträgt circa 70%, der andere Theil des Harzes ist in mehr oder weniger dunkel gefärbte, schmierige Massen übergegangen, welche von Äther nicht aufgenommen werden.

Mischungen von flüssigem und unverändertem Schellack zeichnen sich durch ganz eigenthümliche physikalische Eigenschaften aus. Man stellt solche Gemenge am besten in der Weise her, dass man das für den Versuch bestimmte Schellackquantum in zwei Theile theilt, deren Verhältniss von dem gewünschten Consistenzgrade des Productes abhängt, den einen Theil in kohlensaurem Natron löst, den andern in den oben angegebenen Verhältnissen mit Ätznatron kocht, beide Lösungen vollständig erkalten lässt, das Wachs abhebt, die Flüssigkeiten vereinigt und mit Essigsäure ausfällt. Die ausgeschiedenen Flocken vereinigen sich beim Umrühren zu einem Harzklumpen, den man zur Entfernung der überschüssigen Säure in warmem Wasser ausknetet.

Man erhält auf diese Weise ein plastisches Harz von jedem erwünschten Grade von Weichheit.

Bei einem bestimmten Verhältnisse, welches nahezu gleichen Mengen der beiden Bestandtheile entspricht, lässt sich die Mischung zwischen den Fingern kneten, jedoch ohne daran zu kleben, und zu den dünnsten Fäden und Häuten ausziehen. Ein Kügelchen von 1 *g* Gewicht gibt Fäden von 30 *m* Länge und mehr, die sich dann wieder zu einer Kugel zusammenballen lassen.

Der plastische Schellack bleibt, wenn er säurefrei ist, sehr lange weich, nach mehrmonatlichem Liegen beginnt er an der Oberfläche allmälig zu erhärten.

Zur Reinigung des flüssigen Schellacks haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Das Rohproduct, wie es beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge hinterbleibt, wird mit sechs Theilen 70%igen Weingeistes und überflüssiger gebrannter Magnesia längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann in einem grösseren Gefässe mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt und mittelst eingeleiteten Wasserdampfes so lange im Sieden erhalten, bis der Alkohol vollständig verdunstet ist. Dann filtrirt man ab und wäscht den Rückstand so lange mit kaltem Wasser nach, bis ein Tropfen des Filtrates mit verdünnter Salzsäure nur mehr eine schwache Trübung gibt und extrahirt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise.

Das Filtrat enthält sodann den gesammten flüssigen Schellack in Form seines Magnesiasalzes. Der Rückstand besteht aus überschüssiger Magnesia und dem Magnesiasalz eines Harzes, welches sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in dunkelgefärbten, schmierigen Massen ausscheidet und nicht weiter untersucht wurde.

Aus der harzsauren Magnesia wird der flüssige Schellack durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Nach dem vollständigen Abdunsten des Äthers hat der anhaltend bei 100° getrocknete flüssige Schellack folgende Eigenschaften:

Er ist sehr dickflüssig und zäh und lässt sich zu Fäden ausziehen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird er dünnflüssig. In siedendem Wasser nur in Spuren löslich, wird er von Alkohol und Äther leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt.

Beim Erhitzen gibt der flüssige Schellack Wasser ab und geht beim Erkalten in eine feste Masse von muscheligem Bruch über, welche dem ursprünglichen Schellackharz sehr ähnlich ist.

Durch die Elementaranalyse lässt sich zwischen dem ursprünglichen Schellackharz und dem flüssigen Schellack kein Unterschied nachweisen.

Das der Analyse unterzogene Schellackharz war durch Lösen in Weingeist, Filtriren und mehrmaliges Ausschütteln des Filtrates mit Petroleumäther gereinigt.

	Schellackharz	Flüssiger Schellack
C	67·39	67·66
H	8·90	9·15
O	23·71	23·19
	100·00	100·00

Um zu einer Formel für den flüssigen Schellack zu gelangen, welche sich der Wahrheit einigermassen nähert, haben wir zunächst dessen Moleculargewicht bestimmt.

v. Schmitt und Erban[1] fanden für den Schellack folgende Säure- und Verseifungszahlen:

	Säurezahl	Verseifungszahl
Schellack, braun	65·1	213·3
„ orange	60·0	211·6

Das von uns verarbeitete Schellackharz zeigte die Säurezahl 66·0.

Für den flüssigen Schellack fanden wir die Säurezahl 204.

Oder, was dasselbe bedeutet: 1 *g* des unveränderten Harzes benöthigt zu seiner Absättigung 0·066 *g*, dagegen 1 *g* des flüssigen Schellacks 0·204 *g* Kalihydrat. Die letztere Zahl ist nahezu dreimal so gross, wie die erste, das Molekül des flüssigen Schellacks enthält somit drei Carboxylgruppen für je eine im unveränderten Schellack. Der flüssige Schellack enthält somit mindestens drei Carboxylgruppen, der feste Schellack ist als ein inneres Anhydrid des flüssigen aufzufassen.

Bezeichnet man mit *M* das Moleculargewicht des flüssigen Schellacks, so ergibt sich dasselbe aus der Säurezahl (204) und

[1] Sitzb. d. kais. Akad. II. Nov. 1886.

aus dem Moleculargewichte des Kalihydrates (56·1) nach der Gleichung:

$$M : 3 \times 56 \cdot 1 = 1000 : 204$$

somit $M = 825$.

Unter Berücksichtigung des oben angeführten Resultates der Elementaranalyse kann man nun dem flüssigen Schellack die Formel $C_{46}H_{72}O_{12}$ (Moleculargewicht 816) beilegen.

	Flüssiger Schellack	
	Gefunden	Berechnet für $C_{46}H_{72}O_{12}$
C	67·66	67·65
H	9·15	8·82
O	—	23·53
		100·00

Die Erdalkalisalze des flüssigen Schellacks sind in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslich, fallen jedoch beim Kochen als zähe, am Boden haftende Flüssigkeiten aus, die sich beim Erkalten wieder vollständig lösen. Verdunstet man die Lösungen über Schwefelsäure, so erhält man erst vollständig durchsichtige Rückstände, welche aber nach einiger Zeit in Folge der Bildung von mikroskopischen Sprüngen opak werden. Sie sind sehr spröde, leicht pulverisirbar und auch nach dem vollständigen Trocknen noch leicht löslich in kaltem Wasser.

Das Magnesiumsalz erhielten wir auf demselben Wege, welchen wir bei der Reinigung des flüssigen Schellacks eingeschlagen haben, nämlich durch Kochen der alkoholischen Harzlösung mit Magnesia, Verdünnen mit Wasser und Filtriren. Beim Abdampfen der Lösung setzt sich meist etwas beim Erkalten nicht mehr lösliches Harz ab, von welchem man abgiesst, bevor man weiter concentrirt.

Die Analyse ergab einen Magnesiagehalt, welcher der Formel des basischen Salzes $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$ annähernd entspricht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$
MgO	9·57	9·11

Das Baryumsalz wird erhalten, wenn man die alkoholische Harzlösung mit Barytwasser unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator genau titrirt, filtrirt und die klare Flüssigkeit verdunstet.

Blei-, Silber-, Zinksalze bringen in den Auflösungen der harzsauren Magnesia weisse Niederschläge hervor, welche sich beim Erwärmen zu harzigen Klumpen vereinigen.

Oxydation mit Permanganat.

Zur Oxydation wurden je 100 *g* Schellack in 50 *g* Natriumcarbonat und 2000 *g* Wasser gelöst und nach dem Erkalten vom Wachs abfiltrirt. Das Filtrat wurde nach Zusatz einer concentrirten Lösung von 30 *g* Kalihydrat mit einer Lösung von 150 *g* Kaliumpermanganat in 4 *l* Wasser vermischt. Die Abscheidung des Manganhyperoxydes geht sehr langsam vor sich, ist sie beendet, so wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein Niederschlag von harzartigem Aussehen abscheidet. Man schüttelt mehrmals mit Äther aus, kocht die nach dem Abdestilliren der Auszüge verbleibenden Rückstände wiederholt mit Wasser aus, wobei man jedesmal vollständig erkalten lassen muss, um den Harztheilchen Zeit zu lassen, sich zu Boden zu setzen. Die Lösungen werden abgegossen und auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft. Die Abdampfrückstände befreit man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von geringen Mengen anhaftenden Harzes.

Das Product besteht aus grösseren, rein weissen Blättchen, welche alle Eigenschaften der Azelaïnsäure zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden, die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C	57·28	57·45
H	8·81	8·51
O	—	34·04
		100·00

Bei einem in dieser Weise ausgeführten Oxydationsversuche erhielten wir 20 *g* Azelaïnsäure aus 100 *g* Schellack.

Das gleichzeitig entstehende, in Äther leicht lösliche Harz ist identisch mit dem oben beschriebenen flüssigen Schellack, es verdankt seine Entstehung der Gegenwart von Ätzkali.

Wir haben das von der Azelaïnsäure getrennte flüssige Harz neuerdings oxydirt und stets wieder Azelaïnsäure erhalten.

Zu erwähnen ist noch, dass neben dieser Säure auch buttersäureartig riechende Producte in nicht unbeträchtlicher Menge auftreten, welche wir jedoch nicht weiter analysirt haben.

Man kann, wenn man die Oxydation mit dem unangegriffenen Theile des Harzes immer wieder von Neuem vornimmt, zuletzt das ganze Harz in Azelaïnsäure und Fettsäuren überführen.

Die Ergebnisse der Oxydation mit Permanganat bestätigen somit die Vermuthung Preschern's, dass das Schellackharz in naher Beziehung zu den Fettsubstanzen stehe, sie scheinen uns beweisender als die mit der Kalischmelze erhaltenen Resultate, insbesondere als über die Ausbeuten, welche bei dieser Reaction erhalten wurden, nichts bekannt geworden ist und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Azelaïnsäure aus dem Schellackwachs entstanden sei. Es sind gerade die grossen Ausbeuten an Azelaïnsäure, auf welche wir besonderes Gewicht legen.

Im Anschlusse an diese Untersuchung des Schellackharzes, welche wir noch lange nicht abgeschlossen haben, hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Ulzer das Studium des Schellackwachses begonnen. Es sind bisher Ceryl- und Myricylalkohol im reinen Zustande daraus isolirt worden. Wie es scheint, sind dieselben im Schellackwachs nicht ausschliesslich an Fettsäuren, sondern mindestens zum Theile an Harzsäuren gebunden. Es wäre dies von besonderem Interesse, da Ester von Harzsäuren mit den höheren Gliedern der Fettalkoholreihe bisher nicht bekannt sind.

Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze

von

Dr. G. Vortmann.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität Wien
(Prof. v. Barth).

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1888.)

Die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Kalium- und Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze in wässeriger Lösung entstehen, waren schon häufig Gegenstand der Untersuchung; während aber die Zusammensetzung der Kaliumdoppelsalze längst festgestellt ist, sind die Formeln einiger Natriumverbindungen noch zweifelhaft und findet man selbst in neueren Lehrbüchern der Chemie Formeln, welche nicht hinlänglich begründet sind.

Versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit einer solchen von Natriumthiosulfat, so beobachtet man zunächst eine Farbenänderung, indem die Kupferlösung sich braun färbt; diese Färbung ist aber sehr unbeständig und man erhält bei weiterem Zusatz von wenig Natriumthiosulfat eine grüne, bei mehr Thiosulfat eine grünlichgelbe, dann gelbe und schliesslich farblose Flüssigkeit. Hat man nur soviel Thiosulfat zugesetzt, dass die Flüssigkeit eine grünlichgelbe Farbe annimmt, so scheidet sich, wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt waren, beim Stehen oder gelinden Erwärmen ein gelbes, krystallinisches Salz ab. Dieser gelbe Niederschlag ist es nun, dessen Zusammensetzung verschieden angegeben wird und mit dessen Untersuchung ich mich hauptsächlich beschäftigt habe.

Die erste Analyse desselben rührt von Lenz[1] her, welcher die Formel

$$3\,Cu_2\,S_2O_3 . 2\,Na_2\,S_2O_3 . 5\,H_2O \qquad 1)$$

aufstellte. Später untersuchte Siewert[2] denselben Körper und gab ihm auf Grund einer directen Wasserbestimmung (welche auszuführen Lenz leider unterlassen hatte) die Formel:

$$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . CuS + 4H_2O \qquad 2)$$

Diese letztere Formel wurde vor Kessel[3] bestätigt, doch hat er ebenso wenig wie Siewert Beweise für die Annahme von CuS in der Verbindung beigebracht.

In neuerer Zeit stellte Russel[4] Kupfernatriumsalze der Thioschwefelsäure dar, ohne nähere Vorschriften über ihre Entstehung und ohne analytische Belege anzugeben; er beschreibt ein Salz von der Lenz'schen Formel 1) ferner eines von der Formel

$$Cu_2\,S_2O_3 . Na_2\,S_2O_3 . 2\,H_2O \qquad 3)$$

das er als ($^1/_1$) Salz bezeichnet, schliesslich noch ein an Natriumthiosulfat reicheres Salz von der Zusammensetzung:

$$Cu_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3 . 3\,H_2O : (^2/_1)\ \text{Salz} \qquad 4)$$

Die zuletzt erschienene Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Jochum[5] her. Derselbe hat die älteren Formeln nicht weiter berücksichtigt und weder für noch gegen dieselben Beweise beigebracht, sondern er berechnete aus seinen Analysen für den gelben Niederschlag folgende neue Formel:

$$5\,Cu_2S_2O_3 . 4\,Na_2S_2O_3 . 8\,H_2O \qquad 5)$$

Für ein anderes aus einer Kupferchloridlösung erhaltenes Product ergab sich die Formel 3) des ($^1/_1$) Salzes, welches er

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 40. 99.

[2] Pogg. Ann. Chem. Phys. 56. 323.

[3] Berl. Ber. 1877 X, 1677, 2000 und 1878 XI, 1581.

[4] Chem. Zeitung IX, 233. Diese Abhandlung war mir leider nicht zugänglich.

[5] Inaugural-Dissertation. Über die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze. Berlin 1885.

jedoch nur mit 1 Mol. Krystallwasser und durch Chlornatrium verunreinigt erhielt.

Am wenigsten erklärlich ist eine Formel, welche v. Hauer[1] für ein gelbes Salz aufstellte, das er erhielt, indem er eine concentrirte Kupfervitriollösung zu einer kalt gesättigten Natriumthiosulfatlösung bis zur Grünfärbung zusetzte, wobei er als bestes Verhältniss 1 Mol. Kupfersulfat auf 2 Mol. Thiosulfat angab. Hierbei soll sich ein Salz von der Zusammensetzung (Äquivalentformel):

$$Cu_2O.3S_2O_2.2HO \qquad 6)$$

abscheiden, welche Michaelis in die den neuen Atomgewichten entsprechende Formel

$$Cu_2S_2O_3.(S_2O_3H_2)_2 \qquad 7)$$

umänderte.

Bei Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer Kupfersalzlösung findet, wie angegeben, eine bald verschwindende Braunfärbung statt; diese hält sich beim Chlorid länger als beim Sulfat, ferner in concentrirter und kalter Flüssigkeit länger als in verdünnter oder warmer Lösung. Die Ursache dieser Braunfärbung hat wegen der leichten Zersetzbarkeit des hierbei gebildeten Körpers noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden können. Sehr wahrscheinlich rührt dieselbe von einem braun gefärbten thioschwefelsauren Kupferoxydsalz her, welches aber sehr bald, unter Bildung von Oxydulsalz sich entfärbt. Dabei geht ein Theil des Natriumthiosulfats in Folge der Oxydation durch das Kupferoxydsalz in tetrathionsaures Natron über. Die Bildung des letzteren Salzes wurde schon von Rammelsberg[2] bei Einwirkung von Kaliumthiosulfat auf Kupfervitriollösung erkannt, ebenso von Zettnow[3] bei Behandlung der Kupfersalze mit Natriumthiosulfat. Nach v. Renesse[4] findet die Einwirkung nach folgender Gleichung statt:

$$2CuSO_4 + 3Na_2S_2O_3 = Cu_2S_2O_3 + Na_2S_4O_6 + 2Na_2SO_4 \qquad 8)$$

---

[1] Diese Ber. XIII, 443.

[2] Pogg. Ann. 56, 321.

[3] Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867, 438.

[4] Aus Berl. Ber. X, 1682.

Auch Siewert hat die Bildung des Tetrathionats beobachtet; Kessel hingegen bestreitet die Entstehung desselben und behauptet nur schwefligsaures Salz als Nebenproduct erhalten zu haben.

Siewert und später auch Kessel wollen gleichzeitig das Auftreten von freier Schwefelsäure beobachtet haben; ein Irrthum ist hierbei wohl möglich, da auch bei Anwendung von Kupferchlorid und -acetat das Filtrat vom gelben Niederschlag mit Chlorbaryum eine weisse Fällung gibt, die von einem in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure auch nicht allzu leicht löslichen Kupferbaryumthiosulfat herrührt. Kessel glaubte überdies die Bildung der Schwefelsäure dadurch beweisen zu können, dass er das gelbe Salz mit Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Zersetzung kochte und die Menge des bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Natriumthiosulfat entstandenen Schwefels bestimmte, was ihm auch nur bei der von ihm angenommenen Formel für das gelbe Salz gelingen konnte.

Meine Versuche ergaben, dass als Nebenproduct bei der Bildung des gelben Salzes in der That tetrathionsaures Natron entsteht, welches die von Takamatsu und Smith[1] für die Tetrathionsäure angegebenen Reactionen zeigt. Die Bildung von Schwefelsäure habe ich niemals nachweisen können.

Schon bei den ersten Versuchen, das gelbe Salz darzustellen, erkannte ich, dass dasselbe nicht homogen war; das zuerst aus schwach erwärmter Lösung abgeschiedene Product war intensiv citronengelb, während beim Stehen der erkalteten Flüssigkeit sich demselben ein etwas heller gefärbtes Salz beimengte. Es hatten sich somit zwei Verbindungen gebildet; durch verschiedene Versuche ermittelte ich nun die Bedingungen für die Reindarstellung der einzelnen Körper.

Zur Darstellung der Salze diente ausschliesslich das krystallisirte Kupfersulfat; die Anwendung von Kupferchlorid ist weniger empfehlenswerth, weil die Salze leicht durch Kupferchlorür und Chlornatrium verunreinigt werden.

Da durch das Thiosulfat eine Reduction des Kupferoxydsalzes zu Kupferoxydulsalz stattfindet, sind nach der Gleichung 8)

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 207, 68.

auf 2 Mol. Kupfersulfat, 3 Mol. Natriumthiosulfat erforderlich; mischt man aber die Salze in diesem Verhältnisse, so enthält die Flüssigkeit stets noch Oxydsalz; der Grund hievon liegt darin, dass selbst bei überschüssigem Kupferoxydsalz nicht Kupferthiosulfat, sondern sofort ein Doppelsalz von 1 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Natriumthiosulfat sich bildet.

Versetzt man die Lösung von einem Theil krystallisirtem Kupfersulfat in zwei ein halb Theilen Wasser mit einer solchen von zwei Theilen krystallisirtem Natriumthiosulfat in zwei Theilen Wasser, d. h. mischt man die kalt gesättigten Lösungen dieser Salze im Verhältniss von 1 Mol. Kupfersalz zu 2 Mol. Natronsalz und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen oder stellt sie in kaltes Wasser, so scheidet sich allmählich ein grünlichgelbes Salz in Form mikroskopisch kleiner prismatischer Krystalle ab. Dieses Salz ist eine Verbindung von Kupferthiosulfat mit Natriumthiosulfat zu gleichen Molekülen. Dasselbe kann durch Filtration von der Mutterlauge getrennt werden; nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und mehrstündigem Liegen auf einer Thonplatte an freier Luft wurde es in folgender Weise der Analyse unterworfen:

1. 0·4083 *g* des Salzes wurden in wenig Wasser vertheilt und dann mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Salpetersäure gemischt; nach erfolgter Reaction wurde erwärmt, wobei der Schwefel vollständig in Lösung ging. Der Überschuss der Salpetersäure wurde zum grossen Theile durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt und der mit Wasser verdünnte Rückstand der Elektrolyse unterworfen; hierbei wurden 0·1163 *g* = 28·48% Kupfer erhalten. Die vom Kupfer abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure abgedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt; es wurden 0·8397 *g* Baryumsulfat = 28·265% Schwefel erhalten.

2. 0·4035 *g* wurden ebenso behandelt, in der vom Kupfer abgegossenen Flüssigkeit wurde das Natrium als Sulfat bestimmt; es wurden 0·1156 *g* = 28·64% Kupfer und 0·1278 *g* Natriumsulfat = 10·27% Natrium erhalten.

3. 0·5550 *g* wurden in einem Schiffchen mit geglühtem Bleioxyd gemengt und überschichtet, sodann in einem Ver-

brennungsrohr im trockenen Luftstrom erhitzt; die Verbrennungsproducte wurden durch ein mit Bleisuperoxydasbest gefülltes und im Luftbade auf 150° erhiztes Rohr geleitet, das Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen, in dessen Kugel sich zur Prüfung des Wassers auf seine neutrale Reaction, ein kleines Stückchen blaues Lackmuspapier befand. Es wurden erhalten $0 \cdot 0665 g = 11 \cdot 98\%$ Wasser.

4. $0 \cdot 5583 g$ eines Salzes einer anderen Bereitung gaben $0 \cdot 0680 g = 12 \cdot 18\%$ Wasser.

5. $0 \cdot 6535 g$ gaben $0 \cdot 1842 g = 28 \cdot 19\%$ Kupfer und $1 \cdot 3380 g$ Baryumsulfat $= 28 \cdot 14\%$ Schwefel; aus dem Filtrate vom Baryumsulfat wurde der Überschuss des Chlorbaryums durch verdünnte Schwefelsäure entfernt und in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das Natrium bestimmt, hierbei wurden $0 \cdot 2072 g$ Natriumsulfat $= 10 \cdot 28\%$ Natrium erhalten.

6. $0 \cdot 4286 g$ wurden in $20 cm^3$ $^1/_{10}$ Norm. Natriumthiosulfatlösung ($1 cm^3 = 0 \cdot 012471 g$ Jod $= 0 \cdot 011021 g$ S_2O_3) gelöst; die Lösung wurde mit Jodkalium versetzt und mit Jodlösung titrirt ($18 \cdot 8 cm^3$ Jodlösung entsprachen $10 \cdot 0 cm^3$ der Thiosulfatlösung). Es wurden im Ganzen $75 \cdot 6 cm^3$ Jodlösung und noch $1 \cdot 0 cm^3$ Thiosulfatlösung verbraucht. Das Doppelsalz brauchte mithin eben soviel Jodlösung als $\frac{75 \cdot 6}{1 \cdot 88} = 40 \cdot 21 - 21 \cdot 0 = 19 \cdot 21 cm^3$ der titrirten Thiosulfatlösung, es enthielt mithin

$$\frac{0 \cdot 011021 \times 19 \cdot 21 \times 100}{0 \cdot 4286} = 49 \cdot 37\% S_2O_3.$$

7. $0 \cdot 4140 g$ waren, in gleicher Weise behandelt, $18 \cdot 56 cm^3$ der Thiosulfatlösung gleichwerthig, mithin $S_2O_3 = 49 \cdot 41\%$.

8. $0 \cdot 6454 g$ entsprachen $29 \cdot 06 cm^3$ der Thiosulfatlösung $= 49 \cdot 62\%$ S_2O_3.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:

$$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 3H_2O \qquad 9)$$

	Berechnet	Gefunden		
Kupfer	28·06	28·19	28·48	28·64
Schwefel	28·41	28·14	28·26	—
Natrium	10·21	10·28	—	10·27

	Berechnet		Gefunden	
Wasser	11·99	12·18	—	11·98
S_2O_3	49·72	49·37	49·62	49·41

Dasselbe Salz, nur mit anderem Wassergehalt, haben, wie oben erwähnt, auch Russel und Jochum beschrieben.

Wenn man, wie zur Darstellung des eben beschriebenen Salzes, die Kupfervitriol- und die Thiosulfatlösung, vor dem Zusammenbringen derselben, auf 40° erwärmt und dann mischt, so steigt die Temperatur der Mischung um 5 bis 7° C; lässt man dieselbe in Wasser von 40° stehen, so scheidet sich ein intensiv citronengelbes Salz in mikroskopisch kleinen Krystallen ab, welche sich an den Wandungen des Gefässes als Krusten und Warzen ansetzen. Die Flüssigkeit muss noch warm filtrirt werden, da sonst beim Erkalten das zuerst beschriebene ($^1/_1$) Salz dem abgeschiedenen Niederschlag sich beimengt. Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und lufttrockenen Salzes ergab folgendes Resultat:

1. 0·6362 *g* des Salzes gaben 0·2060 *g* = 32·38 % Kupfer; ferner 1·2727 *g* Baryumsulfat = 27·47 % Schwefel und 0·1660 *g* Natriumsulfat = 8·46 % Natrium.

2. 0·7440 *g* gaben 0·2382 *g* = 32·02 % Kupfer und 1·4825 *g* Barymsulfat = 27·38 % Schwefel.

3. 0·4905 *g* gaben 0·1592 *g* = 32·45 % Kupfer, 0·9722 *g* Bariumsulfat = 27·24 % Schwefel und 0·1260 *g* Natriumsulfat = 8·35 % Natrium.

4. 0·4467 *g* gaben bei der directen Wasserbestimmung 0·0565 *g* = 12·64 % Wasser; 0·3998 *g* gaben 0·0503 *g* = 12·58 % Wasser.

5. 0·2692 *g* in titrirter Thiosulfatlösung gelöst und mit Jodlösung versetzt, waren äquivalent 11·65 cm^3 der Thiosulfatlösung = 47·695 % S_2O_3. 0·4735 *g* entsprachen 20·42 cm^3 Thiosulfatlösung = 47·53 % S_2O_3.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:

$$3\,Cu_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3 . 8H_2O \qquad 10)$$

	Berechnet		Gefunden	
Kupfer.....	32·29	32·38	32·02	32·45
Schwefel...	27·24	27·47	27·38	27·24

	Berechnet		Gefunden	
Natrium ...	7·84	8·45	—	8·35
Wasser	12·24	12·58	12·64	—
S_2O_3	47·63	47·53	47·69	—

Dieses Salz ist offenbar dasjenige, für welches Lenz, dann Siewert und Kessel und in jüngster Zeit Jochum verschiedene Formeln aufstellten. Lenz sowohl, als Siewert und Kessel fanden einen um Weniges höheren Kupfer- und Schwefelgehalt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Lenz Formel 1)	Siewert Formel 2)	Kessel Formel 2)	Jochum Formel 5) (Mittel)
Kupfer	33·09	33·47	34·16	32·24
Schwefel...	28·32	28·21	28·78	29·68
Natrium ...	8·31	8·20	8·53	9·09
Wasser	9·04 [1]	12·49	11·07	(nicht bestimmt)

Von diesen Chemikern hat jedenfalls Jochum kein reines Präparat in Händen gehabt, sondern sehr wahrscheinlich ein Gemenge der beiden von mir beschriebenen Doppelsalze (Formeln 9 und 10). Siewert und Kessel haben ohne Zweifel das $^3/_2$ Doppelsalz (Formel 10) erhalten, der zu hohe Kupfergehalt lässt sich durch die analytische Methode erklären (wahrscheinlich wurde das Kupfer durch Fällung mit Kalilauge als Oxyd bestimmt, doch finden sich hierüber in den betreffenden Abhandlungen keine Angaben). Die Unrichtigkeit der Siewert-Kessel'schen Formel ergibt sich aus der von mir ausgeführten directen Bestimmung der Thioschwefelsäure; dieselbe würde 39·73% S_2O_3 verlangen; einen so niedrigen Gehalt habe ich bei keinem der von mir untersuchten Doppelsalze (gegen 50) verschiedener Bereitungen gefunden.

Die von Lenz angegebene Formel stimmt auf ein Salz, das um 3 Mol. Wasser weniger enthält, als das von mir analysirte; in der That kann ein solches erhalten werden, indem man bei der Bereitung des $^3/_2$ Doppelsalzes mit 8 Mol. Wasser, dasselbe auf dem Filter nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Alkohol auswächst und es dann im Exsiccator über concentrirter

[1] Nicht bestimmt; aus der Differenz berechnet.

Schwefelsäure trocknet; es verliert da einen Theil des Krystallwassers, lässt man es aber zu lange, etwa einige Tage, im Exsiccator, so wird es missfarbig und zersetzt sich allmählich.

1. 0·2845*g* eines so dargestellten Salzes gaben, nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure, bei der directen Wasserbestimmung 0·0280*g* = 9·942% Wasser; nach zweitägigem Trocknen gaben 0·2775*g* Salz 0·0255*g* = 9·18% Wasser; nach dreitägigem Trocknen gaben 0·3235*g* Salz, 0·0270*g* = 8·35% Wasser.

2. 0·5080*g* eines so getrockneten Präparates gaben 0·1752*g* = 34·48% Kupfer.

3. 0·3410 *g* gaben 0·7075 *g* Baryumsulfat = 28·51% Schwefel.

Die Lenz'sche Formel 1)

	verlangt:	gefunden wurden:
Kupfer	33·84	34·48
Schwefel	28·55	28·51
Wasser	8·02	8·35

Das $^3/_2$ Doppelsalz mit 8 Mol. Wasser entsteht aus dem $^1/_1$ Doppelsalz (Formel 9), indem das letztere einen Theil des Natriumthiosulfates abgibt. Wäscht man das $^1/_1$ Doppelsalz auf dem Filter anhaltend mit Wasser aus oder digerirt es mit kaltem Wasser, so färbt es sich intensiver gelb und geht in das $^3/_2$ Doppelsalz über, nach der Gleichung:

$$3[Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3] = 3Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 \quad 11)$$

wie aus der Zusammensetzung eines Salzes vor und nach der Behandlung mit Wasser ersichtlich ist:

	vor dem Waschen	nach
Kupfer	28·02%	32·18%
Natrium	10·59%	8·42%

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des $^1/_1$ Salzes durch Wasser scheidet sich aus warmen oder aus verdünnten kalten Lösungen stets das $^3/_2$ Doppelsalz ab, welches, wenn in verdünnter Lösung entstanden, einen mit unbewaffnetem Auge als

deutlich krystallinisch erkennbaren schweren Niederschlag gibt. Unter dem Mikroskop erkennt man einzelne wohl ausgebildete Krystalle (hexagonales Prisma combinirt mit der Pyramide) meistens aber bilden die Krystalle Zwillinge. Das Salz ist wenig beständig; beim Aufbewahren zersetzt es sich nach einigen Wochen, mitunter schon nach Tagen, es wird missfarbig und schliesslich schwarz; die Eigenschaften sind übrigens dieselben, wie sie von Lenz, Siewert, Kessel und Jochum für die von ihnen untersuchten Körper angegeben wurden.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$3\,Cu_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3 . 8\,H_2O = 3\,Cu_2S + 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 2\,S + 2\,SO_2 + 7\,H_2O \qquad 12)$$

1. 0·6200*g* wurden mit Wasser gekocht; die Lösung wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt; es wurden erhalten 0·3932*g* Baryumsulfat = 8·72% Schwefel. Der beim Kochen entstandene, aus Kupfersulfür und Schwefel bestehende Niederschlag wurde mit Salpetersäure behandelt und nach dem Abfiltriren vom Schwefel im Destillate die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt; es wurden 0·0232*g* Schwefel, ferner 0·4815*g* Baryumsulfat, mithin 14·41% Schwefel im Niederschlag.

2. 0·7250*g* mit Wasser gekocht, gaben eine Lösung, aus welcher nach dem Abfiltriren und Fällen mit Chlorbaryum 0·4720*g* Baryumsulfat = 8·95% Schwefel erhalten wurden.

3. 0·6305*g* wurden mit Wasser und 20 cm^3 $^1/_{20}$ Norm. Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung gekocht; die abfiltrirte Lösung wurde mit $^1/_{20}$ Norm. Ammoniak zurücktitrirt, wovon 63·0 cm^3 gebraucht wurden; 10 cm^3 der Schwefelsäure enthielten 0·04882*g* H_2SO_4 und neutralisirten genau 20·25 cm^3 der Ammoniakflüssigkeit; mithin waren durch Zersetzung des Salzes 0·05270*g* freie Schwefelsäure = 8·51% entstanden.

Aus dem Schwefelkupferniederschlag wurden 0·0330*g* Schwefel und 0·3982*g* Baryumsulfat, mithin im Ganzen 13·91% Schwefel erhalten.

4. 0·6110*g* wurden mit Wasser gekocht; die Lösung wurde abfiltrirt und das Filtrat mit $^1/_{20}$ Norm. Ammoniak, wie im vorher-

gehenden Versuche, titrirt, wobei 21·9 cm^3 gebraucht wurden; diese entsprechen 10·8 cm^3 obiger Schwefelsäure, mithin 0·0527256 g = 8·62% Schwefelsäure. Der Niederschlag wurde mit Salpetersäure und Kaliumchlorat vollständig in Lösung gebracht und die Schwefelsäure bestimmt; es wurden 0·5984 g Baryumsulfat = 13·46% Schwefel erhalten. Obige Zersetzungsgleichung 12)

	erfordert:		Gefunden wurden	
Freie Schwefelsäure	8·33%	8·51	8·62	
Schwefel als Schwefelsäure	8·16 „	8·95	8·71	
Schwefel im Niederschlag..	13·60 „	13·91	13·46	14·41

Beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure geht also die Zersetzung in gleicher Weise vor sich; der Niederschlag enthält das Kupfer als Sulfür und der beigemengte Schwefel rührt von der Zersetzung des Natriumthiosulfats her. Es zerfällt nämlich das Kupferthiosulfat zunächst in Kupfersulfür und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$Cu_2S_2O_3 + H_2O = Cu_2S + H_2SO_4 \qquad 13)$$

und die gebildete Schwefelsäure zersetzt das Natriumthiosulfat:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O \qquad 14)$$

Da in der Verbindung 3 Mol. Kupferthiosulfat enthalten sind und diese 3 Mol. Schwefelsäure geben, so ist es klar, dass, weil nur 2 Mol. Natriumthiosulfat zugegen sind, der dritte Theil der Schwefelsäure im freien Zustande in der Flüssigkeit enthalten sein muss.

Was das Kupferthiosulfat selbst anbetrifft, welches von Hauer dargestellt zu haben meinte, so habe ich mich vergeblich bemüht, es zu erhalten. Obwohl ich genau nach von Hauer's Vorschrift arbeitete, diese auch in der Weise modificirte, dass ich die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure stark ansäuerte, konnte ich nie etwas Anderes erhalten als das $^3/_2$ Kupfernatriumdoppelsalz; auch als ich Kupferacetat und Natriumthiosulfat in genau berechneter und gewogener Menge anwandte und durch Alkohol das Kupferthiosulfat zu fällen suchte, erhielt ich ein Kupfernatriumsalz, und zwar das $^1/_1$ Salz (Formel 9). Schliesslich

stellte ich durch den Versuch fest, dass sich, selbst bei einem Überschusse von Kupferoxydsalz nur das Kupfernatriumdoppelsalz ($^1/_1$) bildet.

$20\,cm^3$ Kupferchloridlösung ($= 2 \times 0{\cdot}1264\,g$ Kupfer) wurden mit $10\,cm^3$ Natriumthiosulfatlösung ($= 0{\cdot}992\,g$ krystallisirtes Natriumthiosulfat) kalt gemischt; die grünlichgelbe Flüssigkeit wurde mit Baryumnitratlösung versetzt, wobei ein weisser Niederschlag eines Kupferbaryumthiosulfats sich abschied, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Im grün gefärbten Filtrate wurde das Kupfer, im Niederschlage Kupfer und Baryum bestimmt. Das Filtrat gab bei der Elektrolyse $0{\cdot}1292\,g$ Kupfer; der Niederschlag gab $0{\cdot}1184\,g$ Kupfer und $0{\cdot}2525\,g$ Baryumsulfat $= 0{\cdot}14852\,g$ Baryum.

Es war mithin nur die Hälfte des Kupfers in Thiosulfat übergeführt worden, obwohl eine zur vollständigen Umsetzung des Natriumthiosulfats genügende Menge zugegen war; dieses aber blieb mit dem Kupferthiosulfat verbunden. Durch Zusatz von Baryumnitrat bildete sich das dem $^1/_1$ Kupfernatriumdoppelsalz entsprechende Kupferbaryumthiosulfat.

Einen anderen Beweis, dass sich in der Flüssigkeit das $^1/_1$ Doppelsalz bildet und dass dieses mit Kupferoxydsalz nicht weiter reagirt, entnehme ich aus Kessel's Abhandlung.[1]

Kessel versetzte Natriumthiosulfatlösung mit Kupfervitriollösung bis in der Flüssigkeit Kupferoxydsalz nachweisbar war; er wandte Lösungen an, die in $10\,cm^3$

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mol. } Na_2S_2O_3 &= 1{\cdot}659\,g \\ 2 \text{ „ } CuSO_4 &= 1{\cdot}0728\,g \end{aligned}$$

enthielten; $20\,cm^3$ der Thiosulfatlösung erforderten bei 0° im Mittel $15{\cdot}7\,cm^3$ Kupfersulfatlösung; mithin erfordern $3{\cdot}318\,g$ $Na_2S_2O_3$ $1{\cdot}6843\,g$ $CuSO_4$ oder $158\,g$ $Na_2S_2O_3$ (1 Mol.) erfordern $79{\cdot}75\,g$ $CuSO_4 = {}^1/_2$Mol., es treten also 2 Mol. Thiosulfat mit 1 Mol. Kupfersulfat in Reaction, so dass die Entstehung des $^1/_1$ Doppelsalzes nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2CuSO_4 + 4Na_2S_2O_3 = Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + \\ + Na_2S_4O_6 \qquad 15)$$

[1] Berl. Ber. 1878, XI, 1583.

Alle Eigenschaften und auch die Darstellungsweise des von Hauer beschriebenen Kupferthiosulfates stimmen mit denen des $^3/_2$ Kupfernatriumthiosulfats überein; da ferner die Existenz eines sauren Kupferthiosulfates zum Mindesten zweifelhaft ist (da Schwermetalle mit schwachen Säuren in der Regel basische, aber nicht saure Salze bilden), muss man annehmen, dass von Hauer irgend ein anderes Doppelsalz in Händen hatte.

Was die Verbindungen anbetrifft, in welchen auf 1 Mol. Kupferthiosulfat mehr als 1 Mol. Natriumthiosulfat enthalten ist, so stimmen die bisherigen Angaben über dieselben ziemlich überein. Man erhält sie am Besten, indem man das $^3/_2$ Doppelsalz mit der berechneten Menge Natriumthiosulfat in Wasser löst und diese Flüssigkeit mit Alkohol versetzt. Die betreffenden Doppelsalze scheiden sich in Form von öligen Flüssigkeiten ab; durch wiederholtes Verrühren mit erneuten Mengen absoluten Alkohols werden sie immer zähflüssiger und erstarren schliesslich zu leicht zerreiblichen krystallinischen Massen. Sie sind beständiger als die vorhin beschriebenen Salze und lassen sich ohne Zersetzung aufbewahren. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, doch sind sie an der Luft nicht zerfliesslich. Ihre Farbe ist gelblich bis weiss; beim Kochen mit Wasser werden sie schwieriger zersetzt als die oben beschriebenen Verbindungen; das Filtrat vom Kupfersulfürniederschlag enthält noch unzersetztes Natriumthiosulfat, da für je 1 Mol. Kupferthiosulfat nur 1 Mol. Natriumthiosulfat zersetzt wird.

Ihre wässerige Lösung gibt mit Barytsalzen einen weissen, in Wasser fast nicht, in Salzsäure hingegen löslichen Niederschlag, welcher im lufttrockenen Zustande bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

1. $0{\cdot}3483\,g$ gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure und Salzsäure $0{\cdot}1890\,g$ Baryumsulfat $= 31{\cdot}917\,\%$ Baryum; die Lösung gab auf Zusatz von Baryumchlorid noch $0{\cdot}3795\,g$ Baryumsulfat. Mithin wurden im Ganzen $0{\cdot}5685\,g$ Baryumsulfat $= 22{\cdot}433\,\%$ Schwefel erhalten.

Nach Entfernung der überschüssig zugesetzten Chlorbaryums wurde die Lösung der Elektrolyse unterworfen, wobei $0{\cdot}0495\,g = 14{\cdot}21\,\%$ Kupfer erhalten wurden.

2. 0·4000*g* gaben 0·0566*g* = 14·15% Wasser.

3. 0·3007*g* gaben 0·0430*g* = 14·299% Wasser.

4. 0·3905*g* gaben im Ganzen 0·6375*g* Baryumsulfat = 22·437% Schwefel und 0·0568*g* Kupfer = 14·54%.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$Cu_2S_2O_3 . 2BaS_2O_3 . 7H_2O$$

	Berechnet	Gefunden	
Kupfer	14·65	14·21	14·54
Baryum	31·77	31·917	
Schwefel	22·26	22·433	22·437
Wasser	14·61	14·15	14·299

Die Bildung eines Baryumdoppelsalzes hat schon Rammelsberg[1] beobachtet; in neuerer Zeit analysirte Cohen[2] dasselbe, ohne aus der Analyse eine passende Formel berechnen zu können (er fand Ba = 34·08, Cu = 16·85, S = 17·84).

Die Kupfernatriumthiosulfate mit mehr als 1 Mol. Natriumsalz auf 1 Mol. Kupfersalz wurden von Lenz, Rammelsberg, Russel und Jochum bereits analysirt und stelle ich im Folgenden deren Analysen vergleichsweise mit den meinigen zusammen, indem ich der Kürze halber von mehreren gut stimmenden Analysen das Mittel angebe:

$$Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 4H_2O \qquad 16)$$

	Berechnet	Gefunden
Kupfer	20·19	20·00
Schwefel	30·66	29·84
Natrium	14·70	14·49
Wasser	11·48	11·76
S_2O_3	53·62	53·42

Russel hat dieses Salz beschrieben, ohne analytische Belege beizubringen.

$$Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 2H_2O \qquad 17)$$

---

[1] Pogg. Ann. 56, 323.

[2] Berl. Ber. 1887, XX, Ref. 162.

	Berechnet	Gefunden
Kupfer	21·42	21·74
Schwefel	32·53	33·29
Wasser	6·09	6·45

$Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 2H_2O$ 18)

	Berechnet	Gefunden	Rammelsberg fand:
Kupfer	16·90	16·48	18·02
Schwefel	34·22	34·10	34·09
Natrium	18·45	18·42	17·75
Wasser	4·80	5·43	4·64
S_2O_3	59·80	59·66	—

$Cu_2S_2O_3 . 4Na_2S_2O_3 . 6H_2O$ 19)

	Berechnet	Gefunden	
Kupfer	12·93	13·11	13·84
Schwefel	32·71	32·98	—
Natrium	18·82	—	19·26
Wasser	11·02	—	10·28
S_2O_3	57·22	57·20	57·29

Die Reihe dieser Doppelsalze könnte auf diese Art nach Belieben weitergeführt werden; man kann auch intermediäre Salze erhalten z. B. $2Cu_2S_2O_2\ 5Na_2S_2O_3 . 12H_2O$. Doch glaube ich, dass es nicht die Mühe lohnen würde, diese zu analysiren und begnüge ich mich, auf die Möglichkeit ihrer Darstellung hingewiesen zu haben.

Über trocknende Ölsäuren

(V. Abhandlung)

von

K. Hazura.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1888.)

In der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren, welche ich am 12. Mai 1887 der hohen Akademie vorgelegt habe, theilte ich mit, dass in den von mir gefundenen Untersuchungsresultaten sich einige Lücken vorfinden und es nothwendig erscheint, dieselben durch Anstellung neuer Versuche auszufüllen, um einen endgiltigen Aufschluss über die Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren zu erhalten.

Bezüglich der Leinölsäure bin ich in der Lage, nunmehr die entsprechenden Mittheilungen zu machen.

Oxydation der Leinölsäure.

Als Oxydationsproducte der Leinölsäure habe ich Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ nachgewiesen. Dieselben fanden sich in dem Niederschlage, welcher entsteht, wenn man die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure ansäuert.

Da aber die Linusinsäure in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so erschien es mir nothwendig, das Filtrat von der Schwefelsäurefällung einer sorgfältigen Untersuchung zu unterziehen, um zu sehen, ob nicht noch bedeutende Mengen von Linusinsäure in demselben enthalten seien.

500*g* Leinölsäure wurden unter den in der III. Abhandlung[1] angegebenen Verhältnissen oxydirt, die von der Schwefelsäurefällung abgelaufene Flüssigkeit mit Ätzkali neutralisirt, je 4*l* derselben auf etwa 300*cm*³ eingedampft und die vereinigten concentrirten Lösungen abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein flockiger, braun gefärbter Niederschlag heraus, welcher abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet und mit kaltem Äther so lange extrahirt wurde, als noch etwas in Lösung ging. Der unlösliche, noch braun gefärbte Rückstand wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt und war nach dem dritten Umkrystallisiren rein weiss.

Die Menge desselben war ziemlich bedeutend, aus 500*g* Leinölsäure wurden davon 60*g* erhalten.

Um zu constatiren, ob das erhaltene Product ein einheitlicher Körper sei, wurde dasselbe in 4*l* heissen Wassers gelöst, die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallisation abfiltrirt, abermals aus 4*l* Wasser umkrystallisirt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die nun erhaltene, lufttrocken gewordene Krystallisation schmolz bei 173—175° C.

Durch separates Eindampfen der Mutterlaugen bis zur Trockne wurden vier Fractionen erhalten, die auf dem Platinblech erhitzt einen geringen anorganischen Rückstand hinterliessen, der aus schwefelsaurem Kali bestand. Jede dieser Fractionen wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von dieser Beimengung befreit und zeigten dann ebenfalls alle Fractionen den Schmelzpunkt 173—175° C.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass ein bisher nicht beobachtetes Oxydationsproduct vorliegt. Die neue Säure zeigte sowohl beim Trocknen über Schwefelsäure als auch bei 100° C. und 120° C. keine Gewichtsabnahme, ist daher krystallwasserfrei. Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen:

I. 0·2477*g* Substanz gaben 0·5122*g* Kohlensäure und 0·2190*g* Wasser.

II. 0·2471*g* Substanz gaben 0·5130*g* Kohlensäure und 0·2082*g* Wasser.

---

[1] Monatshefte f. Chemie. 1887. S. 156.

III. 0·2519 *g* Substanz gaben 0·5225 *g* Kohlensäure und 0·2131 *g* Wasser.

Daraus berechnet sich in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C.....	56·39	56·62	56·57
H	9·83	9·36	9·40

Mit zwei verschiedenen Titerflüssigkeiten wurde die Säurezahl zu 148·4 gefunden, und daraus unter der Voraussetzung, dass eine einbasische Fettsäure vorliegt, das Moleculargewicht 377·4 berechnet.

Alle diese Resultate stimmen für eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_8$.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_8$
C.....	56·53	56·84
H.....	9·53	9·47
Moleculargewicht..	377·4	380

Bei der Oxydation der Leinölsäure entsteht also neben Sativinsäure und Linusinsäure noch eine bei 173—175° schmelzende Säure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Moleculargewicht besitzt, wie die Linusinsäure. Ich schlage für dieselbe den Namen Isolinusinsäure vor.

Isolinusinsäure.

Die Isolinusinsäure ist unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Sie krystallisirt wasserfrei in kleinen, prismatischen Nadeln; eine andere Krystallform wurde bis jetzt nicht beobachtet.

Um die Anzahl der (OH)gruppen in der Isolinusinsäure zu bestimmen, wurde ebenso wie bei der Sativinsäure und bei der Linusinsäure die Methode von Benedikt[1] und Ulzer angewendet.

[1] Monatshefte f. Chemie. 1887. S. 41.

Die Acetylisolinusinsäure hat dieselben Eigenschaften wie die Acetyllinusinsäure, nur ist sie schwerer löslich in Äther. Bei der Analyse ergab sie

die Säurezahl..... 7·9,
die Verseifungszahl .....57·9.

Da das Verhältniss dieser beiden Zahlen rund 1 : 7 ist, so folgt daraus, dass in der Isolinusinsäure sechs (OH)gruppen anzunehmen sind. Die übrigen zwei, in dem Molekül der Isolinusinsäure vorhandenen Sauerstoffatome gehören der Carboxylgruppe an.

Die Isolinusinsäure ist also eine siebenwerthige, einbasische Säure und ihre Entstehung aus der flüssigen Fettsäure des Leinöls macht die Annahme des Glycerides einer zweiten Säure $C_{18}H_{30}O_2$ im Leinöl nothwendig, welche isomer ist mit der Linolensäure, und die ich desshalb Isolinolensäure nennen will.

Salze der Isolinusinsäure.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich und können durch Neutralisation heisser, concentrirter Lösungen der Isolinusinsäure mit dem betreffenden Alkali erhalten werden. Das Kali- und Natronsalz krystallisiren aus Wasser in mikroskopisch kleinen Nadeln.

Beim Vermischen wässeriger, concentrirter Lösungen der Alkalisalze mit Chlorbariumlösung fällt isolinusinsaurer Baryt heraus. Derselbe löst sich in heissem Wasser auf und krystallisirt aus der Lösung nach dem Erkalten in mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Auch das auf ähnliche Art erhaltene Kalksalz ist in heissem Wasser löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt in den Lösungen der Alkalisalze einen grünen, salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag. Beide sind in Wasser unlöslich.

Es schien mir nicht überflüssig, auch das durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene Säuregemisch, aus welchem ich früher nur Sativinsäure und Linusinsäure isoliren konnte, gestützt auf meine nunmehr vollständigeren Erfahrungen über die Eigen-

schaften dieser Säuren einer neuerlichen Untersuchung zu unterziehen. In der That gelang es mir, in diesem Säuregemisch auch geringe Mengen Dioxystearinsäure nachzuweisen.

Je 20*g* des lufttrockenen Säuregemisches wurden mit 2*l* kalten Äthers extrahirt und die ätherischen Auszüge concentrirt. Nach einigem Stehen schied sich aus dem Äther eine Krystallisation aus, welche abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute war eine geringe. Aus 20*g* des Säuregemisches wurde nicht ganz 1*g* dieses Productes erhalten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 130—131° C. Die Krystalle waren perlmutterglänzend und erwiesen sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln, von denen viele an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft waren. Über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2810*g* Substanz gaben 0·6990*g* Kohlensäure und 0·2828*g* Wasser.

Die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung stimmen somit ziemlich gut mit denen der Dioxystearinsäure überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_4$
C	67·84	68·35
H	11·18	11·39

Sowohl die Analyse, als auch der etwas niedriger gefundene Schmelzpunkt (Dioxystearinsäure schmilzt bei 136—137° C.) deuten darauf hin, dass die vorliegende Dioxystearinsäure noch in geringer Menge einen sie verunreinigenden Körper enthält.

Die von der Dioxystearinsäure durch Filtration getrennte Mutterlauge hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein gelb gefärbtes Öl, welches die Jodzahl 116 hatte und vornehmlich aus der unangegriffen gebliebenen, flüssigen Säure des Leinöls bestehen dürfte.

Den in Äther unlöslichen Theil des Säuregemisches ($A+B$), welchen ich B nennen will, habe ich durch Auskochen mit Wasser in drei Fractionen zerlegt, deren Schmelzpunkte folgende waren:

B_I . . . . . 196° C.
B_{II} . . . . . 167° C.
B_{III} . . . . . 164° C.

Diese Fractionen wurden durch ihre Ammonsalze in die Barytsalze übergeführt und letztere mit heissem Wasser ausgekocht. Sowohl der in Wasser lösliche, als auch der unlösliche Antheil des Barytsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die erhaltenen Säuren aus Wasser umkrystallisirt. Aus dem löslichen Barytsalze von B_I wurde eine Säure mit dem Schmelzpunkt von 203° C. und den sonstigen Eigenschaften der Linusinsäure, aus dem in geringer Menge vorhandenen unlöslichen Antheil wurde Sativinsäure abgeschieden.

Das Barytsalz von B_{II} war zum grössten Theile in Wasser unlöslich, das Barytsalz von B_{III} war vollständig unlöslich in heissem Wasser. Die daraus abgeschiedenen Säuren waren auch nur Sativin- und Linusinsäure.

Daraus ergibt sich, dass das Säuregemisch ($A+B$) nur Sativinsäure, Linusinsäure und Dioxystearinsäure enthält.

Bei der Oxydation verdünnter alkalischer Lösungen der flüssigen Säure des Leinöls entstehen also: Dioxystearinsäure, Sativinsäure, Linusinsäure und Isolinusinsäure. Der leichteren Übersichtlichkeit wegen habe ich die folgende Tabelle zusammengestellt, welche die Ausbeuten an den einzelnen Säuren aus 100 Theilen der flüssigen Säure des Leinöls und die wichtigsten zur Unterscheidung und Trennung verwendbaren Eigenschaften der einzelnen Oxysäuren enthält. (S. S. 7.)

Zu dieser Tabelle ist noch Folgendes zu bemerken: Die Zahlenangaben bezüglich der Ausbeuten an Oxyfettsäuren stützen sich auf einen quantitativen Versuch, der mit 60 g der flüssigen Säure des Leinöls durchgeführt wurde.

100 g Leinölsäure gaben bei der Oxydation	Name	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Löslichkeit der Säuren in Wasser k.	Löslichkeit der Säuren in Wasser h.	Löslichkeit der Säuren in Alkohol k.	Löslichkeit der Säuren in Alkohol h.	Löslichkeit der Säuren in Äther	Löslichkeit der Barytsalze in Wasser		Krystallform
1·2 g	Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	137° C.	u.	u.	schw. l.	l.	schw. l.	u.	u.	Rhombische Tafeln, oft an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft.
6·5 g	Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$	173° C.	u.	schw. l.	schw. l.	l.	u.	u.	u.	Lange Nadeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden.
4·5 g	Linusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	203 bis 205° C.	schw. l.	lösl.	schw. l.	schw. l.	u.	schw. l.	leicht l.	Selten Nadeln, gewöhnlich rhombische Tafeln, oft an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft.
15·8 g	Isolinusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	173 bis 175° C.	schw. l.	leicht l.	l.	l.	u.	schw. l.	leicht l.	Kleine, prismatische Nadeln.

u. = unlöslich; l. = löslich; schw. = schwer; k. = kalt; h. = heiss.

In der Columne „Krystallform“ steht bei Sativinsäure „lange Nadeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden“, während in früheren Abhandlungen nur von Nadeln als Krystallform der Sativinsäure gesprochen wurde. Die Sativinsäure krystallisirt in der That je nach der Reinheit und Concentration ihrer Lösungen in mikroskopisch langen Nadeln oder in Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Aber auch die Nadeln erweisen sich bei näherer Untersuchung als prismatisch und zugespitzt.

In der Columne „Schmelzpunkt“ steht bei Sativinsäure 173° C., während bis nun der Schmelzpunkt zu 160—162° C. angenommen wurde. Die Gründe, welche es nothwendig machen, den Schmelzpunkt der Sativinsäure zu 173° C. anzunehmen, werden in der nachfolgenden Abhandlung über trocknende Ölsäuren entwickelt werden.

Als Krystallformen der Linusinsäure sind in der vorliegenden Tabelle „Nadeln und rhombische Tafeln“ angegeben, während in der dritten Abhandlung über trocknende Ölsäuren [1] nur von Nadeln als der charakteristischen Krystallform der Linusinsäure gesprochen wird. Aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt die Linusinsäure in Nadeln aus sehr concentrirten Lösungen in rhombischen Tafeln, deren zwei gegenüberliegende Ecken oft abgestumpft sind.

Ich habe eine Partie Linusinsäure, welche nur rhombische Tafeln mit ausgebildeten Ecken enthielt, aus einer grösseren Partie Wasser umkrystallisirt und erhielt neben Tafeln der ursprünglichen Gestalt auch solche mit abgestumpften Ecken. Als Krystallformen der Linusinsäure treten zumeist die rhombischen oft an den Ecken abgestumpften Tafeln auf; die Nadeln sind seltener.

Die Isolinusinsäure habe ich bisher nur immer in mikroskopisch kleinen, prismatischen Nadeln erhalten.

Von den Oxydationsproducten der Leinölsäure ist die Dioxystearinsäure Gegenstand ausführlicher Studien von Saytzeff [2] und sind von diesem Forscher weitere Mittheilungen in Aussicht

[1] Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 156.

[2] Journal f. praktische Chemie. 1886. S. 300.

gestellt worden. Das Studium der Sativinsäure, Linusinsäure und Isolinusinsäure behalte ich mir vor und hoffe, in Bälde über diese Oxysäuren berichten zu können. Nur über die Reduction dieser Säuren mit Jodwasserstoff, welche mir von den anzustellenden Versuchen der wichtigste schien, indem er über ihre Beziehungen zu der eigentlichen Fettsäurereihe Aufschluss gibt, kann ich heute schon berichten.

Verhalten der aus der flüssigen Säure des Leinöls erhaltenen Oxyfettsäuren gegen Jodwasserstoff.

In der Regel wird behufs Reduction die Oxyfettsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf Temperaturen über 100° C. in Einschmelzröhren erhitzt. Da aber diese Art der Reductionsversuche gewöhnlich Producte gibt, aus denen die letzten Mengen Jod nur schwierig entfernt werden können, habe ich die Sativinsäure mit nascirendem Jodwasserstoff reducirt.

In die in einem Kolben befindliche Lösung von 300 *g* Jod in Schwefelkohlenstoff wurden 27 *g* gelben Phosphors eingetragen und das Gemenge einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde bei möglichst niedriger Temperatur der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffes abdestillirt und zu dem im Kolben befindlichen Phosphortrijodid wurden 20 *g* Sativinsäure hinzugegeben und durch Umrühren mit dem Brei von Phosphortrijodid gut vermischt. Der Kolben wurde nun mit einem doppelt gebohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein mit Glashahn versehener Kugeltrichter, durch dessen zweite Öffnung ein zweimal rechtwinkelig gebogenes, weites Rohr durchgesteckt wurde. Der Kugeltrichter, sowie der kürzere Schenkel des eingesetzten Rohres ragen nur wenig aus dem Kork in den Trichter hinein. Nun wird der Kugeltrichter mit 100 cm^3 Wasser beschickt, welche nach und nach zu dem Gemenge von Sativinsäure und Phosphortrijodid einfliessen gelassen wurden. Der überschüssige Jodwasserstoff entweicht durch das rechtwinkelig gebogene Rohr und wird in einem untergestellten, mit Wasser gefüllten Becherglas zum grössten Theile aufgefangen.

Nachdem die erste, stürmische Reaction vorüber ist, wird der Kolbeninhalt auf einem Wasserbade so lange erwärmt, als noch Jodwasserstoff entweicht, was noch etwa 12 Stunden in Anspruch nimmt. Im Kolben hinterbleibt ein dickflüssiges, braungefärbtes Öl, welches einigemal mit heissem Wasser ausgekocht und schliesslich mit Äther aufgenommen wird. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum 43·14% Jod, während die erwartete Säure $C_{18}H_{34}O_2J_2$ 47·39% Jod enthält.

Um das Jod zu eliminiren, wurde die jodirte Fettsäure in Weingeist gelöst und mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt, die Lösung vom Zink abgegossen, mit viel Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein fester Körper, welcher zur Zerlegung von Fettsäureestern mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler so lange erhitzt wurde, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Wasser löste.

Die weingeistige Lösung wurde nach dem Zusatz der doppelten Menge Wasser mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die herausgefallene Fettsäure abfiltrirt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Aus 20*g* Sativinsäure wurden 12*g* dieser Fettsäure erhalten, welche bei einem Kohlenstoffgehalte von 72·53% den Schmelzpunkt von 73—74° C. zeigte. Da nun Stearinsäure einen niedrigeren Schmelzpunkt und höheren Kohlenstoffgehalt hat, so war zu vermuthen, dass in diesem Product noch Oxysäure enthalten war, welche den Kohlenstoffgehalt erniedrigt und den Schmelzpunkt erhöht.

Um dieselbe zu entfernen, wurde das erhaltene Product in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und etwa eine Stunde am Rückflussrohr erhitzt. Die Oxysäure wird dabei acetylirt und bleibt auch beim Erkalten in Lösung, während die durch Reduction entstandene Fettsäure auskrystallisirt.

Dieselbe wurde noch zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und schmolz jetzt bei 69—70° C. Bei der Analyse gab sie Zahlen, welche für die erwartete Säure $C_{18}H_{36}O_2$ stimmten.

I. 0·2562*g* Substanz gaben 0·7160*g* Kohlensäure und 0·2940*g* Wasser.

II. 0·2642*g* Substanz gaben 0·7326*g* Kohlensäure und 0·3015*g* Wasser.

III. 0·2488*g* Substanz gaben 0·6950*g* Kohlensäure und 0·2855*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
	I.	II.	III.	
C.....	76·22	75·62	76·18	76·05
H	12·75	12·68	12·66	12·68

IV. Die Säurezahl wurde zu 195·7 und daraus das Molekulargewicht

gefunden	berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
286	284

Die unter I und III, ferner unter II und IV analysirten Producte stammen von zwei verschiedenen Bereitungen.

Sonach unterliegt es keinem Zweifel, dass die durch Reduction erhaltene Säure gewöhnliche Stearinsäure und die Sativinsäure als Tetraoxystearinsäure aufzufassen ist.

Bei der Reduction von Linusin- und Isolinusinsäure, die ich auf dieselbe Weise durchführte, nur dass ich bei gleichen Mengen um ein Drittel mehr Phosphortrijodid verwendete, erhielt ich kein so günstiges Resultat, wie bei der Sativinsäure. Das Endproduct ist ein dickflüssiges Öl, aus welchem ich noch keinen Bestandtheil, etwa eine Säure von der Formel $C_{18}H_{36}O_2$ isoliren konnte. Ich hoffe auf anderem Wege darüber Aufschluss zu erlangen, welcher Fettsäure die Linusin- und Isolinusinsäure entstammen.

Von der Dioxystearinsäure ist bekannt,[1] dass sie sich von der gewöhnlichen Stearinsäure ableitet.

---

[1] Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie, 1886, S. 300.

Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Leinöls.

Da die flüssige Fettsäure des Leinöls bei der Oxydation

Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$,
Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$,
Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und
Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$

gibt, so folgt mit Zugrundelegung der in der vierten Abhandlung[1] über trocknende Ölsäuren von mir entwickelten Regel für das Verhalten alkalischer Lösungen ungesättigter Fettsäuren gegen Lösungen von Kaliumhypermanganat, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls besteht aus

Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$,
Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$,
Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und
Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$.

Auch über die Mengenverhältnisse dieser Säuren in der flüssigen Fettsäure des Leinöls, kann ich schon einigen Aufschluss geben.

Die Bildung von Linolensäurehexabromid ist, wenn man in der unten beschriebenen Weise vorgeht, eine fast quantitative. Aus 50*g* der flüssigen Fettsäure des Leinöls wurden 20*g* des Hexabromproductes erhalten. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 15% Linolensäure.

Da nun wenig Ölsäure vorhanden ist, so kann man den Gehalt von Linolen, und Isolinolensäure wohl zu 80% annehmen, womit auch das quantitative Verhältniss der Oxydationsproducte übereinstimmt, welches für sich allein, da die Ausbeuten weit hinter den theoretischen zurückbleiben, nicht massgebend wäre.

Diese Annahme stimmt auch mit der hohen Jodzahl des Leinöls, aus welcher sich für die flüssige Fettsäure des Leinöls die Jodzahl um 220 berechnen lässt.

Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Bestandtheile der flüssigen Fettsäure des Leinöls nicht constante Grössen sind, sondern, wenn auch nur innerhalb kleiner Grenzen ver-

[1] Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 269.

II. 0·2642*g* Substanz gaben 0·7326*g* Kohlensäure und 0·3015*g* Wasser.

III. 0·2488*g* Substanz gaben 0·6950*g* Kohlensäure und 0·2855*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
	I.	II.	III.	
C.....	76·22	75·62	76·18	76·05
H	12·75	12·68	12·66	12·68

IV. Die Säurezahl wurde zu 195·7 und daraus das Molekulargewicht

gefunden	berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
286	284

Die unter I und III, ferner unter II und IV analysirten Producte stammen von zwei verschiedenen Bereitungen.

Sonach unterliegt es keinem Zweifel, dass die durch Reduction erhaltene Säure gewöhnliche Stearinsäure und die Sativinsäure als Tetraoxystearinsäure aufzufassen ist.

Bei der Reduction von Linusin- und Isolinusinsäure, die ich auf dieselbe Weise durchführte, nur dass ich bei gleichen Mengen um ein Drittel mehr Phosphortrijodid verwendete, erhielt ich kein so günstiges Resultat, wie bei der Sativinsäure. Das Endproduct ist ein dickflüssiges Öl, aus welchem ich noch keinen Bestandtheil, etwa eine Säure von der Formel $C_{18}H_{36}O_2$ isoliren konnte. Ich hoffe auf anderem Wege darüber Aufschluss zu erlangen, welcher Fettsäure die Linusin- und Isolinusinsäure entstammen.

Von der Dioxystearinsäure ist bekannt,[1] dass sie sich von der gewöhnlichen Stearinsäure ableitet.

---

[1] Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie, 1886, S. 300.

Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Leinöls.

Da die flüssige Fettsäure des Leinöls bei der Oxydation

Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$,
Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$,
Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und
Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$

gibt, so folgt mit Zugrundelegung der in der vierten Abhandlung[1] über trocknende Ölsäuren von mir entwickelten Regel für das Verhalten alkalischer Lösungen ungesättigter Fettsäuren gegen Lösungen von Kaliumhypermanganat, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls besteht aus

Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$,
Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$,
Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und
Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$.

Auch über die Mengenverhältnisse dieser Säuren in der flüssigen Fettsäure des Leinöls, kann ich schon einigen Aufschluss geben.

Die Bildung von Linolensäurehexabromid ist, wenn man in der unten beschriebenen Weise vorgeht, eine fast quantitative. Aus 50*g* der flüssigen Fettsäure des Leinöls wurden 20*g* des Hexabromproductes erhalten. Daraus ergibt sich ein Gehalt von 15% Linolensäure.

Da nun wenig Ölsäure vorhanden ist, so kann man den Gehalt von Linolen, und Isolinolensäure wohl zu 80% annehmen, womit auch das quantitative Verhältniss der Oxydationsproducte übereinstimmt, welches für sich allein, da die Ausbeuten weit hinter den theoretischen zurückbleiben, nicht massgebend wäre.

Diese Annahme stimmt auch mit der hohen Jodzahl des Leinöls, aus welcher sich für die flüssige Fettsäure des Leinöls die Jodzahl um 220 berechnen lässt.

Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Bestandtheile der flüssigen Fettsäure des Leinöls nicht constante Grössen sind, sondern, wenn auch nur innerhalb kleiner Grenzen ver-

[1] Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 269.

änderliche, wie dies schon in der Jodzahl verschiedener Leinöle seinen Ausdruck findet. Nach den neuesten Bestimmungen von Benedikt[1] variirt die Jodzahl des Leinöls zwischen 170—181.

Auch wird die Menge der festen Fettsäuren, welche nach Mulder's[2] Angaben über 10% des Leinöls ausmachen, veränderlich sein.

Zum Schlusse will ich noch Einiges bemerken über die

Einwirkung von Brom auf die flüssige Fettsäure des Leinöls.

Zufolge der oben entwickelten Zusammensetzung der Leinölsäure muss dieselbe mit Brom vier verschiedene Bromadditionsproducte liefern.

Bei Anstellung der in der dritten Abhandlung[3] beschriebenen Versuche, war ich der Ansicht, dass die Leinölsäure nach der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zusammengesetzt sei und liess auf 50 *g* Leinölsäure 21 cm^3 Brom einwirken, eine Menge, welche nicht genügt, um alle Säuren der Leinölsäure mit Brom zu sättigen. Daraus erklärt sich, dass ich das Auftreten von Linolsäuretetrabromid nicht bemerkt habe. Da ferner das Linolsäuretetrabromid, welches zufolge der Überführbarkeit der Sativinsäure in Stearinsäure als eine Tetrabromstearinsäure aufgefasst werden muss, in Eisessig sehr leicht löslich ist, so habe ich, um dasselbe auffinden zu können, Leinölsäure mit grösseren Mengen Brom in concentrirter Lösung behandelt.

In die mit Wasser von 8° C. gekühlte Lösung von 30 *g* Leinölsäure in 50 cm^3 Eisessig liess ich 17 cm^3 Brom langsam einfliessen, trennte das herausgefallene Bromproduct von der Mutterlauge, liess es auf Thonplatten lufttrocken werden und bestimmte, nachdem es fast weiss und lufttrocken geworden war, den Bromgehalt desselben. Derselbe wurde zu 59·87 gefunden, während Linolensäurehexabromid 63·33%, Linolsäuretetrabromid 53·33% Brom verlangt. Durch fractionirende Krystallisation aus Eisessig gelang es mir in der That, aus diesem Bromproduct, wenn auch

---

[1] Zeitschrift für die chemische Industrie, 1887, Heft 8.

[2] Chemie der austrocknenden Öle. Deutsche Übersetzung, S. 45.

[3] Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 162.

nur geringe Mengen eines in den charakteristischen Krystallformen des Linolsäuretetrabromids krystallisirenden Körpers zu isoliren.

Übrigens wurde die Bildung von Linolsäuretetrabromid aus der flüssigen Fettsäure des Leinöls auch von Süssenguth[1] beobachtet. Er liess Brom direct auf gut gekühlte Leinölsäure einwirken und erhielt neben anderen Producten einen in Alkohol leicht löslichen, aus verdünnten alkoholischen Lösungen in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, dem er, an der Ansicht festhaltend, dass Leinölsäure nach der Formel $C_{16}H_{32}O_2$ zusammengesetzt sei, die auch bei dieser Annahme unwahrscheinliche Formel $C_{16}H_{22}Br_4O_2 + {}_2H_2O$ zuschrieb. Ein Körper dieser Zusammensetzung würde 53·15% Brom enthalten; Linolsäuretetrabromid enthält 53·33% Brom.

Wenn auch Süssenguth leider nicht den Schmelzpunkt des von ihm beschriebenen Bromproductes angegeben hat, bin ich doch der Ansicht, dass der von ihm als $C_{16}H_{22}Br_4 + {}_2H_2O$ angesprochene Körper nichts Anderes als Linolsäuretetrabromid gewesen sein kann.

Das der Ölsäure entsprechende Ölsäuredibromid ist bekannt[2] und bildet ein dickflüssiges Öl, welches in Eisessig und Äther leicht löslich ist. Beim Bromiren der Leinölsäure verbleibt es daher in den Mutterlaugen.

Von Wichtigkeit ist es noch, zu entscheiden, welches Bromadditionsproduct die Isolinolensäure bildet.

Um dieses Isolinolensäurehexabromid zu finden, wurden in die Lösung von 50 *g* Leinölsäure in 3 *l* Äther 28 cm^3 Brom einfliessen gelassen, wobei sich die ätherische Lösung erwärmt. Nach etwa einer halben Stunde beginnt an den Wänden des Gefässes die Ausscheidung eines festen Körpers, der nach zwei Tagen von der Lösung durch Filtration getrennt wurde. Er war rein weiss, wog 20 *g* und schmolz bei 175° C., war also Linolensäurehexabromid. Die abfiltrirte ätherische Lösung wurde mit unterschwefligsaures Natron haltigem Wasser geschüttelt, um

---

[1] Kritische Zeitschrift f. Chemie, 1865, S. 563.

[2] Overbeck, Annalen der Chemie, Bd. 140, S. 42.

das überschüssige Brom zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieben etwa 70*g* eines braun gefärbten, dickflüssigen Öles, welches aus der Hübl'schen Jodlösung kein Jod aufnimmt und bei der Analyse 51·32% Brom ergab.

Dieses Öl enthält nach dem früher Gesagten Ölsäuredibromid Linolsäuretetrabromid, muss aber zum grössten Theile aus Isolinolensäurehexabromid bestehen, da nach der oben entwickelten Zusammensetzung der Leinölsäure nur etwa 20*g* Ölsäuredibromid und Linolsäuretetrabromid aus 50*g* Leinölsäure entstehen können, das Öl aber etwa 70*g* wog.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man die bisher bei der Untersuchung der flüssigen Fettsäure des Leinöls erhaltenen Resultate zusammenfasst, so ergibt sich Folgendes:

1. Die flüssige Fettsäure des Leinöls enthält etwa 80% Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, ferner Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und geringe Mengen Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

2. Verdünnte alkalische Lösungen der flüssigen Fettsäure des Leinöls geben bei der Oxydation mit verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat: Dioxystearinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_2$, Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure) $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, Linusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$; ferner geringe Mengen von Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und andere niedere Fettsäuren.

Bei der Oxydation concentrirter alkalischer Lösungen entsteht durch Spaltung als Hauptproduct Azelaïnsäure neben niederen Fettsäuren.

3. Bei der Bromirung der Leinölsäure entsteht Ölsäuredibromid $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, Linolsäuretetrabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$, Linolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ und Isolinolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$.

Geschichtlicher Rückblick.

Da ich heute noch eine sechste Abhandlung über trocknende Ölsäuren vorlege, welche die Resultate der weiteren Unter-

suchungen über die flüssigen Fettsäuren des Hanföls, Nussöls, Mohnöls und Baumwollsamenöls enthält, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn A. Grüssner durchgeführt habe und das Studium der trocknenden Ölsäuren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung endgiltige Resultate ergeben hat, erlaube ich mir einen geschichtlichen Rückblick auf die Wandlungen zu werfen, welche unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren durchgemacht haben.

Die Leinölsäure war die erste trocknende Ölsäure, welche einem eingehenderen Studium von Sacc[1] (1844) unterzogen wurde. Sacc liess es aber unentschieden, ob ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{23}H_{36}O_3$ oder $C_{23}H_{40}O_5$ auszudrücken sei.

Schüler[2] stellte 1857 die Leinölsäure aus dem in Äther löslichen Antheile der Barytsalze der rohen Leinölsäure dar und gab ihr zufolge seiner Analysen die Formel $C_{16}H_{28}O_2$.

Mulder[3] beschäftigte sich eingehend mit dem Studium der trocknenden Öle und war der erste, welcher auch die Mohnölsäure und Nussölsäure in den Kreis seiner Untersuchungen zog. Er hielt die trocknende Ölsäure des Mohnöls und Nussöls für identisch mit der trocknenden Ölsäure des Leinöls. Er acceptirte für diese trocknenden Ölsäuren die von Schüler aufgestellte Formel $C_{16}H_{28}O_2$, äusserte aber auch schon die Ansicht, dass in diesen trocknenden Ölsäuren neben einer Säure $C_{16}H_{28}O_2$ noch eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$, enthalten sein dürfte. Ob diese gewöhnliche Ölsäure oder eine ihr isomere sei, konnte er nicht entscheiden. Er sagt darüber in seinem Buche „Die Chemie der austrocknenden Öle“[4] Folgendes:

„Schüler hat, kein Elaïn im Leinöl vermuthend, beim Verseifen des Leinöls doch in der That Resultate erhalten, welche Elaïn nebst Linoleïn im Leinöl als bestehend vermuthen lassen, und zwar ist dies aus der kleineren Menge Basen zu ersehen, welche er in den Salzen seines Gemenges fand. So viel mehr Elaïnsäure also in der Leinölsäure eingemengt ist, um so viel

[1] Annalen der Chemie, Bd. 51, S. 213.
[2] Annalen der Chemie, Bd. 101, S. 252.
[3] Chemie der austrocknenden Öle.
[4] S. 36.

weniger Basen in den Salzen. Im Leinöl kommen nach unseren Versuchen 10 Theile Elaïn auf 80 Theile Linoleïn, d. i. 1 auf 8 Theile."

An einer anderen Stelle[1] sagt Mulder Folgendes:

„Alle Salze der Linoleïnsäure geben beim Erwärmen einen Geruch von sich, der an ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren erinnert, selbst an Buttersäure, aber vermischt mit höheren Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Aus allen Verhältnissen der Leinölsäure folgt, dass diese flüchtigen Fettsäuren von der Säure in reinem Zustande nicht abstammen können. Reine Linoleïnsäure säuert sicher nicht, sie bildet beim Oxydiren keine flüchtigen, sondern feste Producte. Nur von eingemengten Stoffen können also die flüchtigen Substanzen abgeleitet werden, und ich glaube, dass die eingemengte Elaïnsäure hinreichende Rechenschaft davon gibt."

Experimentelle Beweise für die Anwesenheit von Ölsäure in der Leinölsäure hat Mulder nicht gegeben.

Nach Mulder beschäftigte sich noch Süssenguth (1866) mit dem Studium der Einwirkung von Brom auf Leinölsäure, ohne aber unsere Kenntnisse über diesen Körper wesentlich zu erweitern.

Seit Süssenguth blieb das Studium der trocknenden Ölsäure ohne weitere Förderung. Vor etwa fünf Jahren hat Herr Professor A. Bauer dasselbe aufgenommen und vor allen anderen die Hanfölsäure in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, an welchen theilzunehmen mir auch vergönnt war.

In der ersten Abhandlung über trocknende Ölsäuren[2] wurde der Weg gezeigt, wie man, von denselben ausgehend, zu Oxyfettsäuren gelangt, welche dieselbe Anzahl Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten, wie die trocknenden Ölsäuren selbst.

Durch Amtsgeschäfte zu sehr in Anspruch genommen, hat Herr Prof. Bauer mir die Fortführung der Untersuchungen über trocknende Ölsäuren übertragen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank sage.

In weiteren fünf Abhandlungen legte ich meine durch experimentelle Beweise gestützten Ansichten über die trocknenden

[1] S. 58.

[2] A. Bauer und K. Hazura, Monatshefte f. Chemie, 1886, S. 216.

Ölsäuren dar, und zeigte, dass dieselben keine einheitlichen Körper sind, sondern Gemenge von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure. An den Untersuchungen haben auch die Herren A. Friedreich und A. Grüssner theilgenommen.

K. Peters[1] hat sich auch mit der Untersuchung der Leinölsäure beschäftigt. Er erkannte auch, dass die Formel derselben nicht $C_{16}H_{28}O_2$ sein könne, und gab ihr auf Grund seiner Resultate die Formel $C_{18}H_{32}O_2$. Er hat aber die Einheitlichkeit der Leinölsäure nicht angezweifelt.

Auch Allen[2] äussert sich in seinem Buche dahin, dass aus der Analyse der leinölsauren Salze und der Verseifungszahl des Leinöls für die Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ statt $C_{16}H_{28}O_2$ wahrscheinlicher ist.

In meinen der hohen Akademie vorgelegten Abhandlungen glaube ich genügende Beweise für meine Annahmen betreffs der Zusammensetzung der trocknenden Ölsäuren gegeben zu haben.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1886, S. 552.

[2] Commercial Analysis. London 1887.

Über trocknende Ölsäuren

(VI. Abhandlung)

von

K. Hazura und **A. Grüssner.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1888.)

In der vorstehenden Abhandlung über trocknende Ölsäuren hat der eine von uns gezeigt, wie die bei der Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls gewonnenen Resultate zur Feststellung der Zusammensetzung desselben zu verwerthen sind. Die dabei gewonnenen Erfahrungen haben uns auch geleitet, als wir an die endgiltige Entscheidung über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Nussöls, Hanföls und Mohnöls schritten, und es bilden die diesbezüglich erhaltenen Resultate den Gegenstand dieser Abhandlung.

Ferner wollen wir auch über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Baumwollsamenöls (Cottonöls) berichten und die von Norton und Richardson über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls gemachten Angaben besprechen.

Die flüssige Fettsäure des Cottonöls stellten wir aus dem in Äther löslichen Antheile der Bleisalze des Cottonöls dar.

Als endgiltige Methode zur Untersuchung der Oxydationsproducte der flüssigen Fettsäuren aus den einzelnen Ölen hat sich uns folgender Weg ergeben:

Je 30 *g* der flüssigen Fettsäuren werden mit 36 cm^3 Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die Seife in 2 *l* Wasser gelöst und mit 2 *l* einer $1^1/_2\,\%$igen Kaliumpermanganatlösung in üblicher

Weise bei Zimmertemperatur oxydirt. Die vom Manganhyperoxyd durch Filtration getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das herausgefallene Säuregemisch $A+B$ abfiltrirt.

Das Filtrat von $A+B$ wird mit Kalilauge neutralisirt und je $4\,l$ desselben auf etwa $300\,cm^3$ eingeengt, alle Partien vereinigt, abermals mit Schwefelsäure angesäuert und auch das nunmehr herausgefallene Säuregemisch durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Je $20\,g$ der Säuregemische $A+B$ wurden mit $2\,l$ kalten Äthers extrahirt, wobei A in Lösung ging, B ungelöst blieb.

Um die bei den einzelnen Ölen erhaltenen Oxydationsproducte von einander zu unterscheiden, versehen wir die diese Producte bezeichnenden Buchstaben mit dem Anfangsbuchstaben des trocknenden Öles, welchem sie entstammen.

Untersuchung der Oxydationsproducte *A*.

Je $2\,l$ der ätherischen Lösung von A wurden durch Destillation auf $150\,cm^3$ gebracht, die nach längerem Stehen herausfallenden Krystallisationen abfiltrirt und jede zweimal durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Von den nun erhaltenen Säuren wurden der Schmelzpunkt, die Säurezahl und die procentische Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestimmt und aus den Säurezahlen die Moleculargewichte berechnet unter der Voraussetzung, dass einbasische Fettsäuren vorliegen. Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Zahlenresultate, ebenso die Ausbeuten an den Producten A_H, A_N, A_M und A_C aus $100\,g$ der entsprechenden flüssigen Fettsäuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

			Ausbeute	Schmelzpunkt	Säurezahl	Moleculargew.	Zusammensetzung
$100\,g$ der flüssigen Fettsäuren aus	Hanföl	liefern	$4\,g$	131—132°C.	181·0	309·4	67·67% C 11·26% H
	Nussöl		$2{\cdot}5\,g$	131—132°C.	179·1	312·7	68·14% C 11·14% H
	Mohnöl		$6\,g$	132—134°C.	181·7	308·2	67·51% C 11·24% H
	Cottonöl		$6{\cdot}5\,g$	132—133°C.	179·1	312·7	67·88% C 11·24% H

Die den Angaben über procentische Zusammensetzung zu Grunde liegenden Elementaranalysen sind folgende:

A_H...0·2154 *g* Substanz gaben 0·5345 *g* Kohlensäure und 0·2184 *g* Wasser.

A_N...0·2490 *g* Substanz gaben 0·6221 *g* Kohlensäure und 0·2496 *g* Wasser.

A_M...0·2447 *g* Substanz gaben 0·6057 *g* Kohlensäure und 0·2475 *g* Wasser.

A_C...0·2715 *g* Substanz gaben 0·6758 *g* Kohlensäure und 0·2748 *g* Wasser.

Wenn man in Erwägung zieht, dass die Dioxystearinsäure 68·35% C und 11·39% H enthält, das Moleculargewicht 316 und den Schmelzpunkt bei 136—137° C. hat, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die vorliegenden Producte *A* als Dioxystearinsäure anzusprechen sind, der noch geringe Verunreinigungen anhaften.

Untersuchung der Oxydationsproducte *B*.

Die in Äther unlöslichen Oxydationsproducte *B* wurden durch Auskochen mit Wasser in einzelne Fractionen zerlegt. B_N und B_H lösten sich nach wiederholtem Auskochen vollständig in heissem Wasser, B_M und B_C enthielten Antheile, die, selbst in kochendem Wasser unlöslich, aus Weingeist umkrystallisirt wurden.

Von allen Fractionen wurden der Schmelzpunkt, die Säurezahl (daraus das Moleculargewicht) bestimmt. Einige wurden auch der Elementaranalyse unterworfen. Die erhaltenen Resultate, sowie auch die Ausbeuten aus 100 *g* der einzelnen flüssigen Fettsäuren und die Löslichkeitsverhältnisse der Fractionen in Wasser sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

100 g der flüssigen Fettsäuren aus		liefern		Name der Fraction	Gewicht Gramm	Löslichkeit in Wasser	Schmelzpunkt in Graden Cels.	Säurezahl	Moleculargewicht	Procentische Zusammensetzung
Hanföl		$24\,g\ B_{II}$		I	5	l.	159—160	163·0	343·6	61·90% C; 10·31% H.
				II	6	l.	159—160	163·0	343·6	
				III	6	l.	163	163·7	342·1	
				IV	5	l.	170	162·1	345·4	
				V	1·5	l.	173	161·6	346·5	
Nussöl		$25\,g\ B_{N}$		I	3·3	l.	154—155	164·8	339·8	
				II	4·5	l.	156—158	164·1	341·2	
				III	2·8	l.	158—159	164·3	340·8	
				IV	5·8	l.	158—160	164·1	341·2	
				V	5·2	l.	159—160	163·6	342·3	
				VI	2·5	l.	167—168	162·3	345·0	
Mohnöl		$21{\cdot}5\,g\ B_{M}$		I	6	l.	161	161·9	345·9	61·68% C; 10·66% H.
				II	7·5	l.	163	161·2	347·4	
				III	5	l.	170	161·3	347·2	
				IV	2·5	u.	134	180·0	311·1	
Cottonöl		$50\,g\ B_{C}$		I	13·5	l.	160	163·1	343·3	61·98% C; 10·33% H.
				II	6·5	l.	160—163	162·9	343·8	
				III	4·5	l.	163—165	162·8	343·9	
				IV	3·5	l.	168	163·6	342·3	
				V	3·5	l.	170—173	161·4	346·9	61·76% C; 61·64% C; 10·34% H; 10·45% H.
				VI	16·5	u.	133—135	178·5	313·7	67·72% C; 11·19% H.

Die in der Columne „procentische Zusammensetzung“ stehenden Zahlen sind das Ergebniss folgender, mit den entsprechenden lufttrockenen Substanzen durchgeführten Elementaranalysen:

B_H, Fraction V...0·2483 *g* Substanz gaben 0·5636 *g* Kohlensäure und 0·2303 *g* Wasser.

B_M, Fraction III...0·3045 *g* Substanz gaben 0·6878 *g* Kohlensäure und 0·2920 *g* Wasser.

B_C, Fraction I...0·2419 *g* Substanz gaben 0·5498 *g* Kohlensäure und 0·2256 *g* Wasser.

B_C, Fraction V(*a*)...0·2741 *g* Substanz gaben 0·6204 *g* Kohlensäure und 0·2552 *g* Wasser.

B_C, Fraction V(*b*)...0·2118 *g* Substanz gaben 0·4787 *g* Kohlensäure und 0·1991 *g* Wasser.

B_C, Fraction VI...0·2593 *g* Substanz gaben 0·6439 *g* Kohlensäure und 0·2611 *g* Wasser.

Aus den in der Tabelle enthaltenen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Das bei der Oxydation der Hanfölsäure erhaltene Säuregemisch B_H lässt sich durch Auskochen mit Wasser in Fractionen zerlegen, von denen die ersten drei nach den bisher bekannten Angaben als mit Sativinsäure identisch anzusehen sind. Nur die Schmelzpunkte der Fractionen IV und V sind höher als der bis jetzt angegebene Schmelzpunkt der Sativinsäure. Da aber die Zusammensetzung und die Krystallform vollkommen der Sativinsäure entsprechen, so ist wohl der Schluss berechtigt, auch diese Fractionen als Sativinsäure anzusehen.

Ferner darf man wohl annehmen, dass die ersten drei Fractionen noch minimale Beimengungen enthalten, wie sich dies an dem etwas zu klein gefundenen Moleculargewichte zeigt. Die für Fraction V gefundenen Zahlen zeigen ferner, dass man es mit Sativinsäure in reinster Form zu thun hat, und der zu 173° C. gefundene Schmelzpunkt der Fraction V wird wohl auch als der richtige Schmelzpunkt der Sativinsäure angenommen werden müssen statt des zu 160—162° C. bis jetzt angegebenen.

Dieselben Erwägungen, welche für das Oxydationsproduct *B* der Hanfölsäure geltend gemacht wurden, gelten auch für das Oxydationsproduct *B* der Nussölsäure und es muss angenommen werden, dass dasselbe nur aus Sativinsäure besteht.

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei Mohnölsäure und Cottonölsäure.

Die erste, zweite und dritte Fraction von B_M sind Sativinsäure, deren Schmelzpunkte durch minimale Beimengungen erniedrigt wurden. Fraction IV von B_M ist Dioxystearinsäure, welche bei der Extraction des Säuregemisches $A+B$ mit Äther nicht in Lösung gegangen ist, da wahrscheinlich zu kleine Mengen des Äthers angewendet wurden.

Das Oxydationsproduct B_C besteht nach den in der Tabelle gemachten Angaben auch aus Sativinsäure und Dioxystearinsäure. Die Fractionen I, II, III und IV enthalten noch geringe Beimengungen, welche den Schmelzpunkt erniedrigen.

Untersuchung der Oxydationsproducte *C*.

Beim Ansäuern der eingeengten Filtrate von den Fällungen $A+B$ fielen flockige, braun gefärbte Niederschläge heraus. Die Menge derselben war bei Hanföl- und Mohnölsäure ziemlich bedeutend, bei Mohnölsäure und Cottonölsäure geringer. Die Niederschläge wurden, nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Der bei der Cottonölsäure erhaltene Niederschlag löste sich vollständig in Äther auf und enthielt wahrscheinlich nur Azelaïnsäure.

Aus 100 *g* Hanfölsäure wurden 2·5 *g* C_H, aus 100 *g* Nussölsäure 2 *g* C_N und aus 100 *g* Mohnölsäure 0·3 *g* C_M erhalten.

Diese Oxydationsproducte *C* wurden nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zeigten dann unter dem Mikroskope die charakteristischen Nadeln der Isolinusinsäure und die abgestumpften rhombischen Tafeln der Linusinsäure. Auch die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte, dass ein Gemenge beider Säuren vorlag. Um 170° C. begannen die Oxydationsproducte zu erweichen und waren erst gegen 190° C. vollständig geschmolzen.

Da eine Trennung der Linusin- und Isolinusinsäure mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist und grosse Mengen Material erfordert und anderseits die erhaltenen Resultate vollkommen genügen, die Gegenwart wenn auch geringer Mengen von Linusin- und Isolinusinsäure unter den Oxydationsproducten der Hanföl-, Nussöl- und Mohnölsäure nachzuweisen, so stellten wir uns mit diesen Ergebnissen zufrieden.

Zusammenfassung der Resultate.

Der Übersichtlichkeit wegen haben wir in der folgenden Tabelle die bei der Oxydation der einzelnen trocknenden Ölsäuren entstehenden Oxyfettsäuren und ihre Ausbeuten aus 100 Theilen zusammengestellt.

	100 Theile der flüssigen Fettsäuren aus			
	Hanföl	Nussöl	Mohnöl	Cottonöl
	geben Gramm			
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ . . .	4	2·5	8·5	23
Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ . . .	24	25	18·5	31·5
Linusin- und Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	2·5	2	0·3	—

Bei Zugrundelegung der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Lösungen von Kaliumpermanganat[1] ergeben sich folgende Resultate:

1. Die flüssigen Fettsäuren des Hanföls, Mohnöls, Nussöls und Cottonöls sind nicht einheitliche Körper, sondern Gemenge ungesättigter Fettsäuren.

2. Die flüssige Fettsäure des Hanföls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und geringen Mengen von Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ und Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$.

[1] K. Hazura, Monatshefte für Chemie, 1887, S. 269.

3. Die flüssige Fettsäure des Nussöls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure und geringen Mengen von Linolen-Isolinolensäure und Ölsäure.

Da aber bei der Bromirung der Nussölsäure geringere Mengen von Linolensäurehexabromid $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ (Schmelzpunkt 177° C.) entstehen als bei der Bromirung gleicher Mengen von Hanfölsäure, so ist anzunehmen, dass unter den Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ in der Nussölsäure die Isolinolensäure vorwiegt.

4. Die flüssige Fettsäure des Mohnöls besteht der Hauptmenge nach aus Linolsäure, bedeutenderen Mengen von Ölsäure und sehr geringen Mengen von Linolensäure und Isolinolensäure.

5. Die flüssige Fettsäure des Cottonöls enthält keine Säure der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$, sondern nur Linolsäure und Ölsäure.

Mit Rücksicht darauf, dass die Jodzahlen der Linolsäure und Ölsäure 181·4 und 90·0 sind, die Jodzahl der Cottonölsäure von uns zu 143 gefunden wurde, wird man wohl nicht sehr irren, wenn man annimmt, dass die flüssige Fettsäure des Cottonöls auf zwei Theile Linolsäure einen Theil Ölsäure enthält.

Bemerkungen über die Ansicht von Norton und Richardson über die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Leinöls.

In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft befindet sich eine Notiz[1] über die Zusammensetzung der Leinölsäure, welche mit den Angaben des einen von uns[2] durchaus nicht im Einklang ist, indem die Herren L. M. Norton und H. A. Richardson auf Grund von Analysen und einer Dampfdichtebestimmung für den grössten Theil der Leinölsäure, deren Einheitlichkeit sie auch anzweifeln, die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ annehmen.

Die Einwürfe gegen diese Ansicht wollen wir erst dann machen, wenn eine ausführliche Mittheilung erfolgt sein wird.

---

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1887, S. 2735.

[2] K. Hazura, Monatshefte für Chemie, 1888, S.

An dieser Stelle erlauben wir uns nur über unsere Erfahrungen zu berichten, die wir bei der Wiederholung der citirten Versuche gemacht haben.

Bei Beginn der Destillation der Leinölsäure bei 90 *mm* Druck condensiren sich in der Vorlage Wasserdämpfe, die wahrscheinlich von der der Leinölsäure in geringer Menge anhaftenden Feuchtigkeit herrühren.

Nachdem das Thermometer auf etwa 290° C. gestiegen ist, beginnt die Leinölsäure zu sieden und es geht farbloser Dampf über, der sich in der Vorlage zu einem lichtgelb gefärbten, dünnflüssigen Öl condensirt. Es gelang uns nur etwa ein Drittel der Leinölsäure überzudestilliren, denn der nun in der Retorte befindliche Rückstand war schon dunkelbraun gefärbt und es begannen weisse Dämpfe aufzutreten, welche als Zeichen der Zersetzung der Leinölsäure angesehen wurden. Die Destillation wurde daher unterbrochen.

Das Destillat wurde von dem anhaftenden Wasser getrennt, war lichtgelb und dünnflüssig, hatte aber einen eckelerregenden Geruch, welcher der aus dem Leinöl durch Verseifen dargestellten Leinölsäure nicht anhaftet. Nach einiger Zeit schied sich aus dem Destillat ein fester Körper aus, der von dem Öl durch Filtration getrennt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. In kaltem Wasser ist er unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser. Er krystallisirt aus seiner heiss gesättigten, wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich unter dem Mikroskope aus rhombischen Tafeln bestehend erweisen.

Diese Säure schmolz bei 130° C., war krystallwasserfrei und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf Sebacinsäure stimmen.

0·2095 *g* Substanz gaben 0·4581 *g* Kohlensäure und 0·1691 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
C	59·63	59·40
H	8·97	8·97

Das von der Sebacinsäure getrennte Öl zeigte die Jodzahl 122, die Säurezahl 234 und gab bei der Analyse 74·21% C und 11·10% H, Zahlen, welche darauf hindeuten, dass das Öl kein einheitliches Product sei, sondern noch gesättigte Säuren mit geringerem Moleculargewicht enthalte.

Nach unserem Versuche wäre also die Leinölsäure nicht unzersetzt destillirbar, während die Herren Norton und Richardson behaupten, dass etwa zwei Drittel der Leinölsäure unzersetzt destillirt werden können.

Behufs Entscheidung dieser Frage wollen wir die ausführlichen Mittheilungen der genannten Herren abwarten und dann auch unsere Einwürfe gegen die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ erheben, die unseren Erfahrungen zufolge unrichtig ist.

Über das Verhalten der *o*-Oxychinolincarbonsäure und deren Derivate im Organismus

von

S. Królikowski und **M. Nencki.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1888.)

Die grossen Fortschritte in der Chemie der Pyridin- und Chinolingruppe des letzten Decenniums sind für die Medicin von besonderer Wichtigkeit. Es ist dadurch nicht allein ein tieferer Einblick in den chemischen Bau der wichtigsten Pflanzenalkaloide, ja selbst die künstliche Darstellung, wie z. B. des Coniins ermöglicht worden, sondern einige Chinolinderivate, wie das Tetrahydroparachinanisol (Thallin) und das Dimethyloxychinizin (Antipyrin) machen als werthvolle antifebrile Mittel dem Chinin starke Concurrenz, und es ist begründete Aussicht vorhanden, dass die Zahl neuer Arzneimittel aus der Pyridin-, resp. Chinolingruppe in der nächsten Zeit noch bedeutend anwachsen wird.

Es ist Sache der medicinischen Chemie, an der Hand der zahlreichen einfacher zusammengesetzten Pyridin- und Chinolinabkömmlinge nunmehr zu untersuchen, welche Veränderungen diese Verbindungen im thierischen Organismus erleiden. Es ist sicher, dass diese Untersuchungen, gleich wie die früheren Arbeiten über das Verhalten der Benzolabkömmlinge im Organismus zu interessanten und wichtigen Ergebnissen führen werden.

Bekanntlich ist das Pyridin ein Benzol, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist und in gleichem Verhältniss steht das Chinolin zu Naphtalin. Schon der erste mit Pyridin angestellte Versuch ergab ein höchst interessantes Resultat. Benzol wird im Organismus zu Phenol, in geringer Menge zu Brenzkatechin und Hydrochinon oxydirt. Ähnlich verhält sich im Thierkörper nach den kürzlich in unserem Labora-

torium ausgeführten Untersuchungen[1] das Naphtalin, das in geringen Mengen zu α-Naphtol und allem Anscheine nach zu Dioxynaphtalin oxydirt und als Naphtolätherschwefelsäure und α-Naphtolglykouronsäure ausgeschieden wird. W. His[2] fand in Schmiedeberg's Laboratorium, dass das dem Thierkörper einverleibte Pyridin sich mit Methyl paart und als Methylpyridilammoniumhydroxyd, $C_5H_5NCH_3OH$ ausgeschieden wird. Nach Fütterung mit Piperidin und Picolin konnte His analog constituirte Basen aus dem Harne nicht isoliren. Ebensowenig wurde ein Oxypyridin analog der Bildung von Phenol aus Benzol im Harne aufgefunden. Über das Verhalten des Chinolins im Organismus liegt nur eine später nicht vervollständigte Mittheilung von Brieger[3] vor, wonach das Chinolin als weinsaures Salz an Menschen verabreicht, nicht als solches ausgeschieden wird; es findet sich dagegen im Urin in reichlicher Menge eine andere Substanz vor, die mit Brom einen flockigen Niederschlag gibt, den in analysirbarem Zustande zu erhalten Brieger nicht vermochte. Kocht man derartigen Harn mit Salzsäure, so geht bei der Extraction mit Äther ein schön rother Farbstoff über, der sich durch Benzol und Eisessig von den anderen Harnfarbstoffen leicht trennen lässt, jedoch keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Bekanntlich werden vom Thierkörper die aromatischen Carbonsäuren entweder unverändert oder in Verbindung mit Glykocoll ausgeschieden. Es war daher von Interesse das Verhalten der Pyridin-, resp. Chinolincarbonsäuren im Organismus zu untersuchen. Die chemische Fabrik von Dr. F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden hatte die grosse Freundlichkeit uns eine grössere Quantität der kürzlich von R. Schmidt und F. Engelmann[4] beschriebenen Oxychinolincarbonsäure, sowie der daraus dargestellten Tetrahydro- und Methyltrihydrooxychinolincarbonsäuren zur Verfügung zu stellen. Da man

---

[1] Vgl. Lesnik, Archiv für experim. Pharmakol. u. Phathol. Bd. 24, S. 171.

[2] Beiträge zur Physiologie als Festschrift C. Ludwig zu seinem 70. Geburtstage gewidmet. Leipzig 1886.

[3] Zeitschrift für klin. Medicin. Bd. 4, Heft I u. II, Jahrgang 1882.

[4] Berliner chem. Ber. 20. Jahrgang, S. 1217 u. 2690.

erwarten konnte, dass diese Säuren auch in therapeutischer Hinsicht von Interesse sein werden, so hat Herr Professor Demme in Bern die genannten Substanzen in pharmakologischer Hinsicht untersucht, und sind die Resultate dieser Untersuchnng in den therapeutischen Monatsheften Jahrgang 1888, Heft II, veröffentlicht. Die Veränderung dieser Verbindungen im Organismus, resp. ihre Ausscheidungsform haben wir untersucht, und es sind die erhaltenen Resultate Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

Orthooxychinolincarbonsäure.

Diese Säure entsteht nach den Versuchen von R. Schmidt und F. Engelmann fast quantitativ, wenn das *o*-Oxychinolinnatrium mit flüssiger CO_2 in einem Autoclaven 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wird. Die *o*-Oxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH)CO_2H$ ist in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol nur wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten in kleinen mikroskopischen gelben Prismen krystallisirt. Die Lösungen besitzen tiefgelbe Farbe. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettroth bis tiefbraun. Die Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, das sie bei 100° vollständig verliert. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie bei 237° C. zu schmelzen, bei 144—150° findet CO_2-Entwicklung und Destillation von *o*-Oxychinolin statt. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure nimmt die Säure vier Wasserstoffatome auf und geht in die Tetrahydroorthooxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(OH).(CO_2H)H_4$ über. Aus dieser hydrirten Säure haben R. Schmidt und F. Engelmann durch Erhitzen mit der entsprechenden Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in geschlossenem Rohr einige Stunden auf 120° die Methyltrihydrooxychinolincarbonsäure $C_9H_5N(CH_3)(OH)(CO_2H)H_3$ dargestellt. Die *o*-Oxychinolincarbonsäure von R. Schmidt und F. Engelmann ist der α-Oxycinchoninsäure von H. Weidel und Cobenzl,[1] ferner der Orthooxychinolincarbonsäure, die Lippmann und Fleissner[2] durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf *o*-Oxychinolinkalium gewonnen haben, sowie auch der Kynurensäure isomer.

---

[1] Diese Hefte, I 1884.

[2] Diese Hefte, Juni 1887.

Nachdem durch Vorversuche an Fröschen und Kaninchen constatirt wurde, dass die *o*-Oxychinolincarbonsäure auch in grösseren Dosen nicht giftig ist — es erhielt z. B. ein Kaninchen 1·0 *g* Natronsalz in wässeriger Lösung subcutan ohne den geringsten Schaden — haben wir an einen zum regelmässigen Harnlassen dressirten Hund von 12 *k* Körpergewicht täglich 2—4 *g* der Säure verfüttert, welche Mengen ohne jede Störung von dem Thiere vertragen wurden. Der daraufgelassene Harn war stark gelb gefärbt, von saurer Reaction, und färbte sich mit Eisenchlorid ähnlich wie die verfütterte Säure tief braunroth. Schon beim Erkalten des auf dem Wasserbade eingedickten Harnes schied sich ein Theil der verabreichten Säure unverändert aus. Noch mehr davon wurde erhalten, als der abfiltrirte Harn mit etwas Essigsäure angesäuert und mit kaltem Alkohol übergossen wurde. Die erhaltene Säure, deren gelbe Lösungen mit Eisenchlorid braunrothe Färbung gaben, wurde aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt, zunächst auf Fliesspapier, dann im Luftbade bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet:

0·4043 der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0·036 *g* an Gewicht oder 8·9%. Die Formel $C_9H_5N(OH).(CO_2H) + H_2O$ verlangt 8·82% Wasser.

Der Schmelzpunkt der verfütterten und der aus dem Harne erhaltenen Säure war derselbe, somit war zweifellos der grösste Theil der verfütterten Oxychinolincarbonsäure unverändert ausgeschieden. In den Ätherextracten des Harnes konnten wir kein neues Product auffinden. Ebenso ergab die Bestimmung der Schwefelsäuren, dass die Orthooxychinolincarbonsäure nicht als Ätherschwefelsäure ausgeschieden wird. So betrug die Menge der Schwefelsäure der Salze in 100 cm^3 Harn (bei 410 cm^3 24stündiger Harnmenge) nach Verfütterung von 3·0 *g* der Säure 0·1963, die Menge der Ätherschwefelsäuren 0·0289; das Verhältniss der beiden zu einander also annähernd wie 7 : 1. In einem zweiten Versuche nach Verfütterung von 2·0 *g* der Säure erhielten wir folgende Zahlen: In 100 cm^3 Harn (bei 270 cm^3 24stündiger Harnmenge) 0·1684 *g* Sulfatschwefelsäure und 0·0283 *g* Ätherschwefelsäure, also im Verhältniss annähernd wie 6 : 1. Normalerweise war im Harne des Hundes das Verhältniss der Schwefel-

säure der Salze zu den Ätherschwefelsäuren wie 6 : 1 bis 30 : 1. Eine erhebliche Bildung von Ätherschwefelsäuren findet hiernach bei der Fütterung mit Orthooxychinolincarbonsäure nicht statt.

Methyltrihydroorthooxychinolincarbonsäure.

Interessantere Resultate haben wir bei den Versuchen mit der methylirten Trihydrosäure erhalten. Da nach den ersten Versuchen von Prof. Demme die meiste Aussicht auf praktische Verwerthung gerade dieses Präparat hatte, so war es wünschenswerth die Ausscheidungsform der Säure genau festzustellen.

Die methylirte Hydrosäure ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, leicht dagegen in heissem und lässt sich daraus gut umkrystallisiren. Vom Äther wird sie nur in Spuren gelöst. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie mit zwei Molekülen Krystallwasser, die sie bei 100° vollständig verliert. Die Lösungen der Säure werden durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Das von uns verwendete Präparat schmolz im Capillarrohr bei 216° (uncorrig.). Nach R. Schmidt und F. Engelmann schmilzt sie bei 211°. Eine Krystallwasserbestimmung des von uns verwendeten Präparates ergab einen Gewichtsverlust, welcher der Formel $C_9H_5NCH_3(OH)(CO_2H)H_3 + 2H_2O$ entspricht:

0·4893 *g* Substanz verloren 0·072 *g* an Gewicht, also 14·71%.

Ber. 14·81%.

Dosen von 2·0 *g* der Säure pro die wurden vom Hunde gut vertragen. In späteren Versuchen an Menschen wurden ohne jeden Nachtheil 4·0—5·0 *g* täglich in eingrammigen Dosen verabreicht. Der darnach gelassene Harn wird, ähnlich wie die freie Säure, durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Der bis zur syrupartigen Consistenz eingedampfte Harn wurde nach Erkalten mit Alkohol extrahirt. Das alkoholische Filtrat wurde abermals bis zum Syrup eingedampft und nach Erkalten mit reiner Salzsäure angesäuert und in einer Schüttelflasche mit Äther extrahirt.

Man konnte nun sehen, wie nach dem Schütteln mit Äther und ruhigem Absetzen am Boden der Flasche ein krystallinischer Niederschlag sich bildete. Wie die spätere Untersuchung zeigte, war dieser in Äther unlösliche Körper die unveränderte Methyltrihydroorthooxychinolincarbonsäure; während in den Äther in minimalen Mengen eine ebenfalls krystallinische Substanz überging,

die durch Eisenchlorid nicht roth, sondern blau gefärbt wurde Leider war die Menge der in Äther löslichen Säure sehr gering, so dass nach Verfütterung von 30 *g* der Methyltrihydroortho-oxychinolincarbonsäure wir aus dem Hundeharn kaum $^1/_4$ *g* an Rohprodruct erhalten konnten. In etwas grösserer Menge wird diese in Äther lösliche Säure im menschlichen Organismus gebildet, oder sie lässt sich wenigstens aus dem Menschenharn leichter gewinnen und da tägliche Dosen der Methyltrihydro-oxychinolincarbonsäure von 4—5 *g* nicht nachtheilig waren, so haben wir, um die Substanz in grösseren Mengen zu gewinnen, die Versuche an Menschen angestellt. Der nach Verabreichung von 50 *g* der Säure in der oben angegebenen Weise verarbeitete Harn wurde mit Äther extrahirt und die ätherischen Auszüge gesammelt. Der in Äther unlösliche krystallinische Niederschlag wurde auf Filter gebracht, mit wenig Wasser nachgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und mehrere Male aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So wurde die Substanz schliesslich in farblosen Prismen erhalten, die sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid tiefroth färbten und sonst alle Eigenschaften der Methyltrihydroorthooxychinolin-carbonsäure besassen:

1. 0·2068 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet 0·0312 *g* = 15·08%. Die Formel $C_9H_5NCH_3(OH)(CO_2H)H_3 + 2H_2O$ verlangt einen Gewichtsverlust von 14·81%.
2. 0·2281 der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der volumetrischen N-Bestimmung im Zulkowski'schen Apparate über 25% Kalilauge 15·2 *cm*³ bei B—707 *mm* und T. 19° C. oder 7·08% N. Die Formel $C_9H_5N(CH_3)(OH)(CO_2H)H_3$ verlangt 6·76% N.

Der Schmelzpunkt des aus dem Harne erhaltenen Präparates lag bei 216°, genau entsprechend dem Schmelzpunkt der verfütterten Säure. Es ist nicht gut möglich, die Ausbeute an unveränderter Säure aus dem Harne zu bestimmen. Nach ungefährer Schätzung wurden aber circa 70—80% davon zurückgewonnen.

Die vereinten Ätherauszüge des Harnes wurden abdestillirt. Der Ätherrückstand wurde mit wenig Wasser versetzt, wodurch neben braunen, harzigen Substanzen ein krystallinischer, sandig

anzufühlender Körper abgeschieden wurde. Durch Waschen des abfiltrirten Niederschlages mit wenig 50% Alkohol wurde der grösste Theil der braunfärbenden Substanzen entfernt. Zur weiteren Reinigung haben wir den Rückstand in verdünntem Ammoniak gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es entstand dabei ein schon ziemlich weisser, dicker, gelatinöser Niederschlag, der beim Schütteln körnig wurde. Die abfiltrirte, gut ausgewaschene und an der Luft getrocknete Substanz wurde schliesslich aus heissem 75% Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich beim Erkalten und allmäligem Verdunsten des Alkohols in schönen rhombischen Nadeln und Prismen ausscheidet. Die so erhaltene und über Schwefelsäure getrocknete Substanz erwies sich als chlor- und schwefelfrei. Sie ist im Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, ebenso in Alkalien, woraus sie durch Säuren als ein amorpher weisser Niederschlag gefällt wird. Die über H_2SO_4 getrocknete Substanz verliert bei 100—110° im Luftbade nichts an Gewicht. Die Lösungen der Säure werden durch Eisenchlorid blau gefärbt; die Farbe ist nicht beständig und geht allmälig durch's Violette ins Braunroth über. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 254—255° unter Gasentwicklung. Die Elementaranalyse der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab nur folgende Zahlen:

1. 0·2109 *g* gaben 0·4594 *g* CO_2 und 0·0906 *g* H_2O, gleich 59·4% C und 4·77% H.
2. 0·2216 *g* gaben 13·7 cm^3 Ngas bei Temperatur 20·8° C. und Bst. 718 *mm*, entsprechend 6·7% N.

Die erhaltenen Zahlen stehen am nächsten der empirischen Formel $C_{11}H_{11}NO_4$, welche 59·72% C, 4·97% H und 6·33% N verlangt. Die Bildung dieser Säure im Organismus aus der Methyltrihydroorthooxychinolincarbonsäure erklärt sich darnach sehr einfach:

$$C_{11}H_{13}NO_3 + O_2 = C_{11}H_{11}NO_4 + H_2O$$

Von den drei Wasserstoffen der Hydrosäure würden also zwei zu Wasser und eines zu Hydroxyl oxydirt, so dass die erhaltene Säure als eine Methyldioxychinolincarbonsäure $C_9H_5NCH_3(OH)_2(CO_2H)$ aufzufassen wäre. Leider reichte unser Material gerade für die mitgetheilten Analysen aus. Da uns aber diese Frage interessirte und wir völlige Sicherheit über die Natur der

Säure haben wollten, so wurde der Versuch nochmals wiederholt. Harn von Patienten nach Verabreichung von 50 *g* der Methyltrihydrosäure wurde wie oben mitgetheilt verarbeitet und die nach Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Substanz mit wenig Alkohol auf ein Filter gebracht, sodann zwischen Fliesspapier abgepresst und aus heissem 60procentigen Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten des heissen Filtrates in schönen glitzernden Krystallen abgeschiedene Säure wurde an der Luft, hierauf bei 100° getrocknet und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

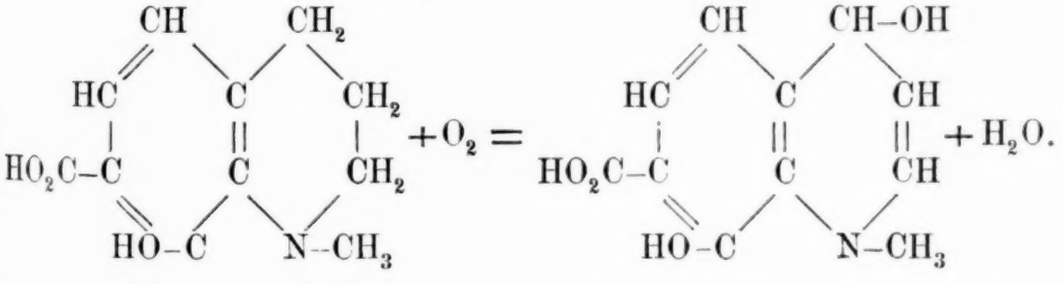
0·2452 *g* gaben 0·5366 *g* CO_2 und 0·1115 *g* H_2O oder 59·68% C und 5·05% H.

0·2463 *g* gaben 0·539 *g* CO_2 und 0·111 *g* H_2O oder 59·68% C und 5·00% H. Die oben aufgestellte Formel: $C_{11}H_{11}NO_4$ verlangt 59·72% C und 4·97% H.

Im Capillarröhrchen schmolz die Substanz genau wie das vorige Präparat unter Gasentwicklung bei 254—255°.

Durch Verdunsten der Mutterlauge der ersten Krystallisation kann noch mehr von der Säure gewonnen werden, jedoch nicht im ganz reinen Zustande. Die zweite Krystallisation schmilzt bei niedriger Temperatur und erscheint bräunlich gefärbt, wesshalb wir auch keine Metallverbindungen der Säure mehr darstellen konnten. Die Übereinstimmung der Zahlen beider von verschiedener Darstellung herrührender Präparate beweist aber hinlänglich, dass sie nach der Formel $C_{11}H_{11}NO_4$ zusammengesetzt ist.

Die Wasserstoffe der Hydrosäure werden demnach im Organismus zu Wasser oxydirt. Die einfache Bindung im Pyridinkern wird dadurch wieder eine doppelte, wie dies das folgende Schema veranschaulicht:



Ätherschwefelsäuren werden nach Darreichung von Methyltrihydrooxychinolincarbonsäure im Harne nicht vermehrt. So

enthielten 100 cm^3 Hundeharn (435 cm^3 24stündige Harnmenge) nach Eingabe von 2 *g* der Säure 0·1417 *g* Schwefelsäure der Salze und 0 0129 *g* Ätherschwefelsäure. Verhältniss wie 11 : 1.

Bemerkenswerth ist es, dass nur ein ganz geringer Theil der verfütterten Säure zu Dioxychinolincarbonsäure im Organismus oxydirt wurde. Ähnlich ist wohl auch das Verhalten anderer Chinolinverbindungen im Organismus. Giacomo Carrara[1] hat nach Eingabe von Antipyrin, Thallin und Kairin dieselben unverändert im Harne nachgewiesen. Es wäre aber voreilig, daraus den Schluss zu ziehen, dass die genannten Substanzen auch nicht in einer anderen Form den Organismus verlassen. Umbach[2] hat z. B. constatirt, dass, während beim Menschen das Antipyrin keine merkliche Vermehrung der Ätherschwefelsäuren im Harne verursacht, dies in ausgesprochener Weise beim Hunde der Fall ist. Allem Anscheine nach wird auch ein geringer Theil der Tetrahydrooxychinolincarbonsäure zu einer Dioxydihydrosäure oxydirt. Wir haben mit dieser Säure nur wenige Versuche angestellt und bloss constatiren können, dass nach Eingabe der Tetrahydroorthooxychinolincarbonsäure in den Ätherextracten vom Menschen wie vom Hundeharne in minimalen Mengen eine krystallinische Säure sich vorfindet, deren Lösung durch Eisenchlorid ebenfalls blau gefärbt wird.

Wir haben die drei genannten Säuren auch auf ihre antiseptischen Wirkungen geprüft, jedoch mit ziemlich negativem Resultate. Verhältnissmässig noch die stärkste entwicklungshemmende Wirkung kommt der Oxychinolincarbonsäure zu.

---

[1] Maly's Jahresbericht für 1886, S. 88.

[2] Archiv für experiment. Pharmak. u. Pathol. Bd. 21, S. 163.

Neue Beobachtungen über Desmotropie bei Phenolen

von

J. Herzig und **S. Zeisel.**

(I. Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Bisecundäres Pentaäthylphloroglucin.

Eine vor kurzem von W. Will[1] veröffentlichte Arbeit: „Über einige Reactionen der Trimethyläther der drei Trioxybenzole" veranlasst uns zur vorliegenden, ein naheliegendes Gebiet betreffenden Mittheilung, welche — weit entfernt etwas in sich Abgeschlossenes zu bieten — uns bloss das Recht wahren soll, die weiterhin näher angedeuteten Probleme ungestört zu bearbeiten.

Wir sind seit einiger Zeit mit dem Studium jener Verbindungen beschäftigt, welche durch Einwirkung halogenhältiger Kohlenstoffverbindungen auf alkalische Lösungen von Phloroglucin gebildet werden.

Speciell über die Einwirkung von Jodäthyl auf Phloroglucinkalium liegen bereits aus früherer Zeit Versuche von Anderen vor, die indess zu keinem fassbaren Ergebnisse geführt haben. Nur so viel scheint uns aus den Arbeiten Benedikt's[2] sowie von Will und Albrecht[3] hervorzugehen, dass diese Reaction nicht zur Bildung des entsprechenden dreifach äthoxylirten Benzols führt.

Das von den genannten Forschern als Reactionsproduct erhaltene indifferente Öl weicht in der Zusammensetzung[4] und in

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXI. 602.

[2] Ann. Ch. u. Ph. CLXXVIII. 92.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 2098.

[4] Analyse liegt nur von Benedikt vor.

den Eigenschaften zu sehr vom Phloroglucintriäthyläther ab, den Will und Albrecht[1] auf einem anderen Wege dargestellt haben, als dass man an die etwa durch Verunreinigungen verdeckte Identität dieser Substanzen denken könnte.[2]

Wir fühlten uns zur erneuten Untersuchung dieses Gegenstandes umsomehr angeregt, als es uns schien, dass Baeyer's[3] schöne und überraschende Entdeckung des Bindungswechsels im Phloroglucinmoleküle hierbei fruchtbringend zu verwerthen sein dürfte. Diese Erwartung hat uns auch nicht getäuscht.

So wenig weit vorgeschritten unsere Arbeit auch sein mag, dürfen wir doch bereits auf Grund unserer Beobachtungen aussprechen, dass bei der Wechselwirkung von Phloroglucin, Jodäthyl und Kali unter den von uns eingehaltenen Bedingungen mindestens fünf Äthylgruppen direct mit den Kohlenstoffatomen des Phloroglucins in Verbindung treten.

Eine solche Umwandlung des Phloroglucins lässt sich ungezwungen erklären, wenn man annimmt, dass sich intermediär Metallverbindungen dieses Körpers bilden, deren Metallatome nur an Kohlenstoff gebunden sind. Diese Zwischenproducte können daher nur der secundären Form des Phloroglucins angehören.

Ob nun in unserem Falle die fünf Kaliumatome gleichzeitig ins Phloroglucinmolekül eintreten oder, was auf den ersten Blick wahrscheinlicher dünkt, successive, wie dies etwa beim Acetessigester bekannt ist, wenn er durch die entsprechenden Metallverbindungen hindurch in seine dialkylirten Derivate übergeführt wird, dürfte für die Erkenntniss der Constitution unseres Pentaäthylphloroglucins vorläufig gleichgiltig sein.

Der Verbindung könnte wohl nur die durch die erste der beiden nachstehenden Formeln dargestellte Constitution zugeschrieben werden, wenn die Möglichkeit einer Umlagerung zu

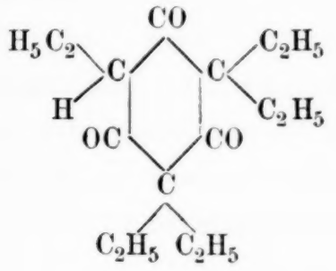
---

[1] Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 2098.

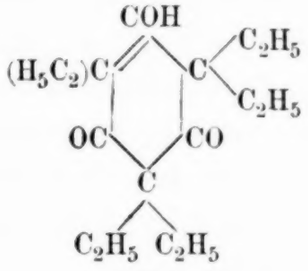
[2] Wir haben im Verlaufe dieser Untersuchung auch das Di- und Triäthylphloroglucin von Will und Albrecht dargestellt und können deren Angaben über diese Verbindungen im Ganzen bestätigen. Wir fügen ausserdem noch hinzu, dass der Triäthyläther unter einem Drucke von 24 *mm* bei 175° uncorr. fast unzersetzt überging und bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel Zahlen lieferte, welche den durch die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ geforderten genügend nahe kamen.

[3] Ber. d. d. ch. Gesellsch. XIX. 159.

pentaäthylirtem bisecundärem Phloroglucin — Formel II — ausgeschlossen wäre.



I.



II.

Eine solche Atomverschiebung halten wir aber nicht bloss für möglich, sondern sehen uns durch die Eigenschaften der Verbindung geradezu gezwungen, dieselbe anzunehmen.

Die in ausgesprochenem Masse vorhandene Fähigkeit der Substanz, Metallverbindungen zu bilden, ist allerdings a priori mit der einen wie mit der anderen Atomgruppirung vereinbar.

Es hat sich aber gezeigt, dass das Pentaäthylphloroglucin mit Jodäthyl und Kali behandelt, wesentlich nur ein sechsfach äthylirtes Derivat des Phloroglucins entstehen lässt, welches eine durch Jodwasserstoff abspaltbare Äthylgruppe enthält, demnach als Äthyläther des bisecundären Pentaäthylphloroglucins angesprochen werden muss.

Diese theoretischen Erwägungen könnten vielleicht in manchen Punkten modificirt und gewiss nach mehreren Richtungen hin vervollständigt werden. Von einer weiteren Erörterung für jetzt absehend, wollen wir hier nur auf eine der discutirbaren Betrachtungsweisen näher eingehen.

Es ist nicht unbedingt nothwendig anzunehmen, dass bereits die Metallverbindungen des Phloroglucins nicht mehr von der tertiären Form desselben deriviren. Es wäre vielleicht denkbar, dass die Umlagerung erst während des Austausches von Metall gegen Alkyl stattfindet.

In der oben citirten Abhandlung hält Baeyer die Existenz von Metallsubstitutionsproducten einer anderen als der tertiären Form für unwahrscheinlich.

Wir können in diesem Punkte mit Baeyer nicht übereinstimmen, nicht bloss, weil seine — in sehr reservirter Form ausgesprochene — Meinung auf der dem damaligen Stande der

Erfahrungen entsprechenden, Annahme beruht, als entstehe durch Wechselwirkung von Phloroglucin, Kali und Jodäthyl das entsprechende Triäthoxylbenzol, sondern noch aus einem anderen Grunde.

Die Entstehung des Baeyer'schen Triketoximhexamethylens setzt die bereits vorausgegangene Umwandlung des tertiären Phloroglucins in Triketohexamethylen voraus, ebenso wie die Bildung des Phloramins eine vorherige partielle Umlagerung des Phloroglucins fordert.

Beide Reactionen haben mit der von uns beobachteten gemein, dass sie, in alkalischen Lösungen vor sich gehend, zu Körpern führen, in denen die für das tertiäre Phloroglucin charakteristische Bindungsweise der Atome ganz oder theilweise verloren gegangen ist.

Dies legt den Gedanken nahe, dass das Phloroglucin in alkalischen Lösungen nur in der secundären Form oder in den „gemischten" Zwischenzuständen, in sauern oder neutralen, aber als dreifach hydroxylirtes Benzol existire.

Die Anwendung auf die Constitution der Metallverbindungen des Phloroglucins ergibt sich dann von selbst.

Es wäre dadurch auch erklärt, warum Baeyer — wie es scheint — keine Hydrazinverbindung des Phloroglucins darzustellen vermöchte, vorausgesetzt, dass er nicht freies Phenylhydrazin zur Einwirkung zu bringen versucht hat.

Sind unsere soeben dargelegten Anschauungen richtig, dann sollte das Pentaäthylphloroglucin zur Classe der Diketone gehören.

Dieser Consequenz gegenüber dürfen wir nicht verschweigen, dass es uns bisher nicht gelungen ist, ein entsprechendes Oxim darzustellen.[1] Wir haben die Versuche allerdings noch nicht genügend variirt und vielleicht auch mit zu kleinen Mengen der Substanz angestellt.

Das krystallisirte Pentaäthylphloroglucin ist nicht das einzige Product, das sich unter den von uns eingehaltenen Bedingungen aus Phloroglucinkalium und Jodäthyl bildet. In

---

[1] Das Verhalten des Körpers zu Phenylhydrazin ist uns derzeit noch nicht bekannt.

weit grösserer Menge konnten wir eine indifferente ölige Substanz isoliren, offenbar im Wesentlichen dieselbe, welche bereits Benedikt, sowie Will und Albrecht in Händen hatten.

Wie Letztere sind auch wir geneigt — aus Gründen, die in einer späteren Publication näher erörtert werden sollen — dieses Öl für ein Gemisch mehrerer Verbindungen zu halten, obwohl von uns vorgenommene zahlreiche Analysen von Producten verschiedener Darstellung die Zusammensetzung desselben gleichfalls der Formel eines pentaäthylirten Phloroglucins entsprechend erscheinen liessen.

Da wir in nicht zu ferner Zeit auf diese von uns noch wenig studirte Substanz zurückzukommen gedenken, mag es an dieser Stelle genügen zu bemerken, dass dieses Product vom krystallisirten Pentaäthylphloroglucin ausser durch seine physikalischen Eigenschaften und durch seine Unlöslichkeit in ätzenden Alkalien und Carbonaten sich noch ganz besonders dadurch unterscheidet, dass ein Theil der ins Phloroglucinmolekül eingetretenen Äthylgruppen durch Jodwasserstoffsäure abspaltbar ist. Die bereits ausgefürten Analysen, namentlich die Äthoxylbestimmungen, berechtigen uns, dieses Öl als ein Gemenge von Äthyläthern der gemischten Pseudoformen des Phloroglucins anzusehen.

Äthylirung des Phloroglucins mittelst Jodäthyl und Kali.

Dem Verhältniss von 1 Mol. Phloroglucin zu 3 Mol. Kaliumhydroxyd und 3 Mol. Jodäthyl entsprechend, wurden 20 *g* Phloroglucin in eine lauwarme Auflösung von 40 *g* Kali in 400 cm^3 95percentigen Alkohols eingetragen und nach einigen Umschwenken 125 *g* Jodäthyl hinzugefügt. Es trat unter freiwiliger Erwärmung und Verfärbung des vorher violettgrauen Kolbeninhaltes in Braungelb und schliesslich in Gelb eine mitunter lebhafte Reaction ein, die wir vorerst ohne Wärmezufuhr am Rückflusskühler verlaufen liessen. Weiterhin wurde die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und war der Kolbeninhalt nach circa zwei Stunden vollkommen neutral. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden zur Trennung eines gebildeten indifferenten Körpers von in Kali löslichen Pro-

ducten so lange mit wässeriger Kalilauge geschüttelt, als sich diese noch merklich gelb färbte. Es bedurfte oft wiederholter Waschungen, bis die wässerige Lauge farblos wurde.

Unter dieser Behandlung wurde die ätherische Lösung immer heller und besass zuletzt eine schwach weingelbe Farbe. Sie enthielt das bereits erwähnte von Benedikt und den anderen Forschern beobachtete indifferente Öl, welches beim Abdestilliren des Äthers zurückbleibt. Die alkalischen Flüssigkeiten wurden mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Natriumsulfit angesäuert und mit Äther vollständig ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge lieferten nach dem Abdestilliren des Äthers braungefärbtes in Kali lösliches Product, welches in der vorbeschriebenen Weise mit derselben Menge Jodäthyl, Kali und Alkohol behandelt, wieder indifferentes Öl und in Kali lösliche Substanz liefert.

Vom indifferenten Öl soll vorläufig nicht die Rede sein und wir wenden uns zur Beschreibung des in Kali löslichen Antheiles.

Die alkalischen wässerigen Lösungen wurden angesäuert und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Äthers einen Rückstand, der sehr bald zum grössten Theile krystallinisch erstarrt. Derselbe wurde in circa 60—70percentigem Alkohol in der Wärme gelöst und lieferte nach dem Erkalten einen weder von Benedikt noch von Will und Albrecht beobachteten krystallisirten Körper, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol nur mehr schwach gelb gefärbt war. In diesem Zustande betrug seine Menge 5·8 *g*, bei einer anderen Darstellung 4·7 *g*, aus 20 *g* käuflichen Phloroglucins.

Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war der Körper fast weiss und konnte zur Analyse verwendet werden. In reinem Zustande krystallisirt derselbe aus verdünntem Alkohol in Form von Plättchen. Ist der Alkohol zu verdünnt, so scheidet sich die Substanz schon in der Wärme in Ölform ab, erstarrt aber dann zu schönen blättrigen Krystallen. Die Substanz schmilzt in der Capillare bei 91—94° uncorr., doch ist der Schmelzpunkt nicht sehr scharf, obwohl er anderseits bei Producten verschiedener Darstellung an Constanz nichts zu wünschen übrig lässt.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

I *a*.	0·2119 *g*	Substanz	gaben	0·5574 *g*	Kohlensäure	und	0·1873	Wasser
I *b*.	0·2189	„	„	0·5796	„	„	0·1959	„
II.	0·2216	„	„	0·5850	„	„	0·1973	„
III.	0·2351	„	„	0·6224	„	„	0·2083	„
IV.	0·2635	„	„	0·6947	„	„	0·2326	„

In 100 Theilen:

	I *a*	I *b*	II	III	IV	$\underbrace{C_6HO_3(C_2H_5)_5}$
C	71·74	72·16	71·99	72·20	71·90	72·18
H	9·82	9·94	9·89	9·84	9·81	9·77

Diese an Substanz verschiedener Darstellung[1] ausgeführten Analysen lassen bezüglich der Einheitlichkeit dieser Verbindung keinen Zweifel aufkommen.

Die Substanz wird bei 100° nicht ganz gewichtsconstant. Dass dies nur in der Flüchtigkeit derselben seinen Grund hat, erhellt aus der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zweier Darstellungen.

I. 0·2177 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·5762 *g* Kohlensäure und 0·1916 *g* Wasser.

II. 0·3225 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·8495 *g* Kohlensäure und 0·2842 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_6HO_3(C_2H_5)_5}$
C	72·18	71·84	72·18
H	9·77	9·79	9·77.

---

[1] Die Analysen sub I und II wurden mit einer Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen aus käuflichem Phloroglucin vorgenommen. Der zu den Analysen III und IV verwendete Körper wurde bei zwei Darstellungen aus einem Phloroglucin gewonnen, welches wir aus Maclurin gemacht haben, und welches bei der Analyse folgende Daten lieferte:

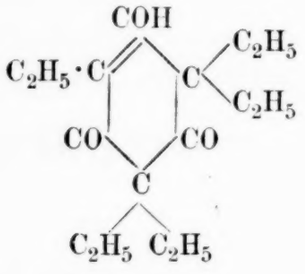
	$\underbrace{C_6H_6O_3}$
C	57·17	57·14
H	4·82	4·76.

Die Krystallwasserbestimmung stimmte ebenso gut. (Gefun den 22·17% berechnet 22·23%.)

Nach dem Zeisel'schen Verfahren mit Jodwasserstoffsäure zwei Stunden gekocht, gab die Substanz keine Abscheidung von Jodsilber. Die aus der Jodwasserstoffsäure wiedergewonnene Verbindung erwies sich in ihrem Verhalten und Schmelzpunkt als unverändert. Der Schluss, dass sie keine Äthoxylgruppen enthalte, und dass die eingetretenen Äthylgruppen direct an Kohlenstoff gebunden sind, erscheint daher experimentell vollständig begründet.

Was die sonstigen Eigenschaften betrifft, so müssen wir noch bemerken, dass diese Verbindung ebenso wenig wie das indifferente Öl die Spahnreaction des Phloroglucins zeigt. Es ist dies ein unterscheidendes Merkmal dieser Substanzen, den eigentlichen Äthern von Will und Albrecht gegenüber, welche diese charakteristische Reaction liefern.

Bis auf Weiteres und ohne den Resultaten unserer weiteren Versuche vorzugreifen, müssen wir dieser Substanz die, durch folgendes Schema



verbildlichte Constitution zuerkennen.

Die Existenz eines Hydroxyls in Pentaäthylphloroglucin wird durch das Verhalten desselben gegen Jodäthyl und Kali bewiesen. Versucht man nämlich das Pentaäthylphloroglucin durch weitere Behandlung mit diesen Agentien vollständig zu äthyliren, so erhält man eine ölige in Kali vollständig unlösliche Substanz, die ganz den Habitus des bereits oft erwähnten indifferenten Öles zeigt. Allerdings ist zu bemerken, dass diese Äthylirung sehr schwer vor sich geht, und dass man selbst bei einem fünf- bis sechsfachen Überschuss noch immer eine in Kali lösliche Substanz erhält, welche durch die Analyse (gefunden C..72·10, H..9·77, berechnet C..72·18 H..9·77) und durch den Schmelzpunkt als unzersetztes Pentaäthylphloroglucin charakterisirt wurde. Die Schwierigkeit der vollkommenen

Äthylirung des Pentaäthylphloroglucin erklärt auch, warum wir bei einem grossen Überschusse von Kali und Jodäthyl den in Kali löslichen krystallisirten Körper überhaupt erhalten haben.

Die Versuche haben ergeben, dass dieses Öl die Zusammensetzung eines Hexaäthylphloroglucins besitzt, und dass die sechste neu eingetretene Äthylgruppe leicht und quantitativ nach dem Zeisel'schen Verfahren als Jodäthyl abgespalten wird und daher im Phloroglucinmolekül als Äthoxyl enthalten sein muss.

I. 0·2352 *g* im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6319 *g* Kohlensäure und 0·2163 *g* Wasser.

II. 0·2449 *g* im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6585 *g* Kohlensäure und 0·2234 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_6O_3(C_2H_5)_6$
C	73·27	73·42	73·47
H	10·22	10·13	10·20.

Die Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2358 *g* im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1819 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{18}H_{30}O_3$ für $1C_2H_5O$
C_2H_5O	14·77	15·30.

Bei der Äthoxylbestimmung an dem Producte einer zweiten Darstellung erhielten wir nur 13·93% Äthoxyl. Bei der Genauigkeit der Äthoxylbestimmung nach der Methode Zeisel muss es dahingestellt bleiben, ob diese Differenz nicht vielleicht ihren Grund in dem Umstande habe, dass sich bei der vollkommenen Äthylirung des Pentaäthylphloroglucins in sehr geringer Menge auch ein Äthylderivat bilde, welches alle sechs Äthylgruppen an Kohlenstoff gebunden enthält. Durch Versuche im Grossen wird sich diese Frage leicht entscheiden lassen.

Wir sehen also hier den Typus eines Phloroglucins vor uns, in welchem die eingetretenen Äthylgruppen theilweise an Kohlenstoff gebunden sind, theilweise als Äthoxylgruppen existiren. Wie bereits erwähnt, haben wir allen Grund, in dem direct aus Phloroglucin erhaltenen indifferenten Öl ein Gemisch von Verbindungen desselben Typus anzunehmen.

Dass wir versuchen wollen, auch andere Radicale ins Phloroglucin einzuführen, ist selbstverständlich.

Ebenso wird es nothwendig sein, die Metallverbindungen des Phloroglucins zu studiren, zumal in dieser Richtung seltsamerweise fast gar kein experimentelles Material vorliegt.

Endlich halten wir es nicht für ausgeschlossen, dass auch bei der Ätherificirung anderer mehrwerthiger Phenole (namentlich in der Metastellung hydroxylirter) neben den eigentlichen Äthern ebenfalls Verbindungen entstehen, welche die neueingetretenen organischen Radicale direct an Kohlenstoff gebunden enthalten. Zu dieser Vermuthung könnte man veranlasst werden durch die in der Regel sehr schlechte Ausbeute an eigentlichen Äthern, obwohl anderseits die Hydroxylaminversuche Baeyer's dagegen zu sprechen scheinen. Versuche mit Resorcin sind bereits im Gange.

Über eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate des Phenylbiguanids

von

A. Smolka u. **A. Friedreich**.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Zur Darstellung der Biguanide sind mehrere synthetische Methoden bekannt. Rathke[1] erhielt das einfache Biguanid zuerst als Nebenproduct in sehr geringer Menge bei Einwirkung von Thiocarbonylchlorid oder Phosphorpentachlorid auf Sulfoharnstoff. Später beschrieb derselbe Forscher[2] eine zweckmässigere Methode zur Darstellung des Biguanids; sie bestand in der Einwirkung von Guanidin und Guanidinsalzen auf Cyanamid:

$$CN(NH_2) + CNH(NH_2)_2 = NH_2 - C(=NH)\,NH(=C) - NH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH$$

Sodann bekam Bamberger[3] ein substituirtes Biguanid, das Phenylguanylguanidin (oder Phenylbiguanid), durch Entschwefeln von Guanylphenylsulfoharnstoff (= Thiodicyandiamin) mittelst alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung:

$$CS(=N-C(=NH.C_6H_5)-(NH_2)_2 + NH_3 + Ag_2O = Ag_2S + H_2O +$$
$$+ C_6H_5 - NH - C(=NH)\,NH(=C) - NH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH$$

---

[1] Berl. Ber. XI. 967.

[2] Daselbst, XII. 777.

[3] Daselbst, XIII. 1583.

Endlich stellte Herth[1] durch Einwirkung von Dicyandiamid auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung eine Kupferverbindung des Biguanids dar:

$$2\,C_2H_4N_4 + 2\,NH_3 + Cu\,(OH)_2 = 2\,H_2O + (C_2H_6N_5)_2Cu.$$

Nach der sehr leicht ausführbaren und glatt verlaufenden Methode von Herth wurden substituirte Biguanide mit einem Alkyl der Fettreihe in einer NH_2-Gruppe von Reibenschuh,[2] Emich[3] und einem[4] von uns erhalten. Diese Methode, so vorzüglich sie sonst ist, gestattet aber nur dann eine Anwendung, wenn Kupferhydroxyd in dem benützten Amin löslich ist.

Wir versuchten nun die Herth'sche Methode zu vereinfachen und zu verallgemeinern und mit Umgehung der Kupferverbindung des Biguanids Dicyandiamid direct mit dem betreffenden Amin zu vereinigen. Ausgeführt haben wir die Darstellung derart, dass wir eine alkoholische Lösung von Dicyandiamid auf das chlorwasserstoffsaure Salz des Amins im Rohr bei etwa 100° C. durch mehrere Stunden einwirken liessen; selbstverständlich erhielten wir dann immer das Chlorhydrat des Biguanids als Reactionsproduct.

Biguanid.

$C_2H_7N_5$.

Diese bereits von Rathke und Herth[5] beschriebene Verbindung stellten wir aus alkoholischer Dicyandiamidlösung und Salmiak dar, indem wir beide im Rohr etwa acht Stunden auf 105° C. erhitzen.

$$C_2H_4N_4 + NH_4Cl = C_2H_7N_5\,.\,HCl.$$

Da es sich uns nicht um das Biguanid selbst, sondern bloss um die Erprobung unserer Darstellungsmethode handelte, begnügten wir aus, die Bildung der erwarteten Verbindung nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde der Röhreninhalt zur Verjagung des Alkohols zur Trockene gebracht, dann mit Wasser aufgenommen und mit Kupferhydroxyd gekocht, die erhaltene,

---

[1] Diese Ber., I. 88.
[2] Daselbst, IV. 388.
[3] Daselbst, IV. 395.
[4] Daselbst, IV. 815.
[5] L. c.

tief violette Lösung des Biguanidkupferchlorhydrats gab nach der Fällung mit Ammoniumsulfat einen lichtrosenrothen Niederschlag; derselbe wurde bei 125° C. entwässert und dann analysirt:

1. 0·1130 *g* Substanz gaben bei 734·4 *mm* Druck und 15° C. 49·2 cm^3 = 39·04% N.[1]
2. 0·4808 *g* Substanz gaben 0·1042 *g* Cu_2S, entsprechend 17·30 %Cu.
3. Aus 0·5854 *g* Substanz wurden 0·3752 *g* $BaSO_4$, entsprechend 26·41% SO_4 erhalten.

Für wasserfreies Biguanidkupfersulfat $(C_2H_6N_5)_2Cu.H_2SO_4$

	Berechnet	Gefunden
N	38·74%	39·04%
Cu	17·54 „	17·30 „
SO_4	26·56 „	26·41 „

Aus der gefundenen Zusammensetzung und den beobachteten Eigenschaften der Verbindung folgt, dass Biguanidkupfersulfat vorlag, und dass sich mithin Dicyandiamid und Salmiak unter den angegebenen Bedingungen wirklich zu Biguanidchlorhydrat vereinigen.

Äthylbiguanid.

$C_4H_{11}N_5$.

Sein Chlorhydrat wurde genau wie bei dem Biguanid angegeben aus Dicyandiamid und Äthylaminchlorhydrat dargestellt. Zu bemerken ist, dass hier die Reaction leichter erfolgt, als im früheren Falle, wohl wegen der grösseren Löslichkeit des Äthylaminsalzes in Alkohol; es ist nicht nothwendig, das Rohr über 100° C. zu erhitzen.

$$C_2H_5(NH_2).HCl + C_2H_4N_4 = C_4H_{11}N_5.HCl.$$

Der zur Vertreibung des Alkohols am Wasserbad erhitzte Röhreninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und in gleicher Weise, wie beim Biguanid angegeben, auf Äthylbiguanidkupfersulfat verarbeitet.

---

[1] Der Stickstoff wurde stets im Zulkowsky'schen Apparat gemessen.

Nach dem Trocknen bei 125° C. wurde diese Verbindung analysirt:

1. 0·1610 *g* Substanz gaben bei 730·3 *mm* Barometerstand und 14·5° C. 47·5 cm^3 = 33·81% N.
2. 0·3722 *g* Substanz lieferten 0·0720 *g* Cu_2S = 15·45% Cu.
3. 0·2868 *g* Substanz gaben 0·1575 *g* $BaSO_4$ entsprechend 22·63% SO_4.

Wasserfreies Äthylbiguanidkupfersulfat $(C_4H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$

	Verlangt	Gefunden
N	33·54%	33·81%
Cu	15·19 „	15·45 „
SO_4	23·00 „	22·63 „

Durch diese Analyse, sowie die mit Emich[1] übereinstimmend gefundenen Eigenschaften der Verbindung ist der Nachweis erbracht, dass auch bei diesem Processe eine Vereinigung des Dicyandiamids mit Äthylaminchlorhydrat zu Äthylbiguanidchlorhydrat erfolgt ist.

Phenylbiguanid.

$C_8H_{11}N_5$.

Das Chlorhydrat des bereits von Bamberger[2] beschriebenen Phenylbiguanids stellten wir ebenfalls durch Erhitzen von salzsaurem Anilin und Dyciandiamid dar; die alkoholische Lösung beider Substanzen blieb im Rohr durch acht Stunden hindurch einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt.

$$C_2H_4N_4 + C_6H_7N.HCl = C_8H_{11}N_5.HCl.$$

Die Temperatur von 110° C. ist nicht zu überschreiten, weil sich sonst der Röhreninhalt zu braunen, schmierigen Producten zersetzt.

Nach dem Erkalten schied sich im Rohr ein bläulich-weisser, fester Körper aus; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildete er durchsichtige Prismen von starkem Licht-

---

[1] L. c.

[2] L. c.

brechungsvermögen und zeigte überhaupt die von Bamberger für das Chlorhydrat des Phenylbiguanids angegebenen Eigenschaften. Auch die Analyse der Verbindung ergab deren Identität mit Bamberger's Salz.

1. 0·1305 *g* des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben bei 721·2 *mm* Druck und 13·5° C. 38·0 cm^3, das sind 33·07% N.
2. 0·3751 *g* Substanz gaben 0·2496 *g* AgCl, entsprechend 16·45% Cl.

Für Phenylbiguanidchlorhydrat $C_8H_{11}N_5.HCl$

	Berechnet	Gefunden
N.....	32·79%	33·07%
Cl	16·63 „	16·45 „

Das Salz erwies sich als wasserfrei. Beim gelinden Erwärmen des Salzes mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform tritt ein heftiger Geruch nach Phenylcarbylamin auf, woraus zu folgern ist, dass sich das Phenyl in einer NH_2-Gruppe des Biguanids befindet.

Zur Bestimmung der Ausbeute des salzsauren Phenylbiguanids wurden bei einer Darstellung 5·213 *g* salzsaures Anilin mit überschüssigem Dicyandiamid erhitzt; im Ganzen resultirten daraus 6·038 *g* salzsaures Phenylbiguanid statt 8·594 *g*; dies bedeutet 70·3% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Wir versuchten auch das Phenylbiguanidchlorhydrat durch mehrstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dicyandiamid und salzsaurem Anilin am Rückflusskühler darzustellen; thatsächlich bildete sich etwas von der gesuchten Verbindung, aber die Ausbeute war eine sehr geringe.

Metallverbindungen des Phenylbiguanids.

Vom Phenylbiguanid sind bis nun keine Derivate bekannt, welche durch Eintritt eines Metalls in das Biguanid an Stelle von Wasserstoff zu Stande kommen; wir stellten einige dieser Metallbasen dar, hauptsächlich aus dem Grunde, um zu sehen, wie sich dieselben und deren Salze im Vergleiche zu den bereits bekannten metallsubstituirten Biguaniden verhalten. Behufs Darstellung

solcher Metallbiguanide verfuhren wir stets in der Weise, dass wir zunächst aus dem Phenylbiguanidchlorhydrat und dem betreffenden Metallhydroxyd das Chlorhydrat des Metallbiguanids erzeugten und dieses dann in die freie Metallbasis und deren Salze verwandelten.

I. Das Phenylbiguanidkupfer und seine Salze.

Phenylbiguanidkupfer.

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu + 1^1/_2H_2O$.

Es wurde aus Phenylbiguanidkupferchlorhydrat durch Fällung mit Natronlauge in der Hitze erhalten. Aus dem heissen, violetten Filtrat schied sich beim Erkalten ein rosenrother, fester Körper aus; derselbe wurde zuerst im Vacuum über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht und sodann bei 110° C. entwässert.

1. 0·1462 *g* Substanz gaben bei 716·2 *mm* Barometerstand und 13° C. 43·4 cm^3. das sind 33·54% N.
2. 0·4486 *g* Substanz lieferten 0·0842 *g* Cu_2S, entsprechend 14·99% Cu.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupfer $(C_8H_{10}N_5)_2Cu$

	Berechnet	Gefunden
N.....	33·70%	33·54%
Cu.....	15·26 „	14·99 „

0·3519 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0·0220 *g* = = 6·25% H_2O.

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu + 1^1/_2H_2O$ verlangt 6·10% H_2O.

Eigenschaften. Das Phenylbiguanidkupfer stellt ein dunkelrosenrothes Pulver vor, welches unter dem Mikroskop undeutliche Krystallkörner erkennen lässt. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser oder rascher beim Erhitzen für sich, zersetzt es sich unter Braunfärbung zwischen 130 und 135° C. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leichter löslich. Die klare Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an und trübt sich in Folge von Ausscheidung des Carbonates der Kupferbasis. Die

Verbindung besitzt stark basische Eigenschaften; sie treibt z. B. Ammoniak aus Ammonsalzen aus, fällt aus Metallsalzen (Fe_2Cl_6 etc.) Metallhydroxyde und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

Phenylbiguanidkupferchlorhydrat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu.2HCl + 1^1/_2H_2O$.

Dieses Salz wurde durch Digeriren von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Phenylbiguanidchlorhydrat erhalten. Die tief blauviolette Flüssigkeit schied nach dem Verdunsten bei mässiger Temperatur carminrothe, himbeerartige Krystallaggregate aus. Die zuerst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 120° C. getrocknete Verbindung wurde analysirt:

1. 0·128 *g* der wasserfreien Substanz gaben bei 726·3 *mm* Druck und 10° C. 32·1 cm^3, das sind 29·04% N.
2. 0·5983 *g* Substanz lieferten 0·0984 *g* Cu_2S, entsprechend 13·13% Cu.
3. 0·3138 *g* des Salzes gaben 0·1854 *g* AgCl, entsprechend 14·65% Cl.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupferchlorhydrat $(C_8H_{10}N_5)_2$ Cu 2HCl

	Berechnet	Gefunden
N	28·67%	29·04%
Cu	12·98 „	13·13 „
Cl	14·54 „	14·65 „

0·6335 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei 120° C. 0·0352 *g*, das sind 5·56% H_2O.

Eine zweite Wasserbestimmung ergab 5·63 % H_2O; im Mittel wurden daher gefunden ..... 5·60% H_2O

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu.2HCl + 1^1/_2H_2O$ verlangt ..... 5·24% H_2O.

Eigenschaften. Die oben beschriebenen Krystallaggregate lösen sich in Wasser leicht auf; die Lösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen unter Ausscheidung eines braunen Rückstandes; auch das feste Salz beginnt sich über 140° C. langsam zu zersetzen. Die Lösung gibt mit fixen Ätzalkalien rosenrothe Niederschläge der Kupferbasis mit löslichen Sulfaten, Carbo-

naten, Phosphaten, Chromaten und Oxalaten Fällungen des betreffenden Salzes des Phenylbiguanidkupfers.

Phenylbiguanidkupfersulfat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4 + 1^1/_2\ H_2O.$

Eine Lösung des vorigen Salzes gab nach dem Versetzen mit Natriumsulfat einen rosenrothen Niederschlag von Phenylbiguanidkupfersulfat. Der bei 125° C. getrocknete Niederschlag war nachstehend zusammengesetzt:

1. 0·1572 *g* Substanz gaben bei 740·2 *mm* Druck und 17° C. 37·6 cm^3 oder 27·55% N.
2. 0·4012 *g* Salz lieferten 0·0615 *g* Cu_2S, das sind 12·24% Cu.
3. 0·4012 *g* der Verbindung gaben 0·1802 *g* $BaSO_4$, entsprechend 18·51% SO_4.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupfersulfat $(C_8H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$

	Berechnet	Gefunden
N	27·27%	27·55%
Cu	12·35 „	12·24 „
SO_4	18·70 „	18·51 „

0·5465 *g* des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes entliessen bei 125° C. 0·0287 *g* H_2O oder 5·25% H_2O.

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4 + 1^1/_2\ H_2O$ verlangt 5·00% H_2O.

Eigenschaften. Ein rosenrothes Pulver, unter dem Mikroskop aus feinen Nädelchen zusammengesetzt erscheinend. Beim Kochen mit Wasser findet keine Zersetzung statt, wohl aber beim Erhitzen auf etwa 150° C. In Wasser ist es sehr schwer löslich: bei 9·5° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0262 *g* wasserfreies Salz oder 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich in 3815 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. 100 Theile kochenden Wassers lösen 0·1568 Theile Salz oder 1 Theil der Verbindung bedarf 637·6 Theile Wasser von 100° C. zu seiner Lösung.

Phenylbiguanidkupferchromat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Cu.H_2CrO_4 + H_2O$.

Es wurde durch Fällung einer Lösung von Phenylbiguanidkupferchlorhydrat mit Kaliumchromat dargestellt. Die Analysen beziehen sich auf bei 125° C. entwässertes Salz:

1. 0·2270 *g* Substanz gaben bei 731·6 *mm* Barometerstand und 15·5° C. 52·5 cm^3, das sind 26·46% N.
2. 0·3045 *g* Salz lieferten 0·0459 *g* Cu_2S oder 12·04% Cu.
3. 0·3045 *g* Salz gaben 0·0434 *g* Cr_2O_3 entsprechend 21·72% CrO_4.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkupferchromat $(C_8H_{10}N_5)_2 Cu.H_2CrO_4$

	Berechnet	Gefunden
N	26·23%	26·46%
Cu	11·88 „	12·04 „
CrO_4	21·81 „	21·72 „

0·2914 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 125° C. 0·0087 *g* oder 2·99% H_2O; ein anderes Mal wurden ebenso in 0·3320 *g* Salz 0·0112 *g* oder 3·37% H_2O gefunden; im Mittel enthält die Verbindung daher 3·18% Krystallwasser, während die Rechnung für $(C_8H_{10}N_5)_2 Cu.H_2CrO_4 + H_2O$ 3·27% H_2O verlangt.

Eigenschaften. Ein grünlichgelbes Pulver, unter dem Mikroskop kleine Krystallkörner zeigend; es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht; beim Erhitzen für sich findet erst gegen 150° C. Zersetzung statt. In Wasser ist die Verbindung noch schwerer löslich als das Sulfat; bei 7° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0176 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren löst sich in 5686 Theilen Wasser; bei 100° C. lösen 100 Theile Wasser 0·0553 Theile Salz oder 1 Theil des Salzes bedarf 1809 Theile kochenden Wassers zur Lösung.

II. Das Phenylbiguanidnickel und seine Salze.

Phenylbiguanidnickel.

$(C_8H_{10}N_5)_2Ni$.

Diese Basis wurde durch Fällen von Phenylbiguanidnickelchlorhydrat mit Natronlauge und Auswaschen des Niederschlages erhalten. Von einem Umkrystallisiren aus heissem Wasser musste abgesehen werden, weil die Verbindung so gut wie unlöslich ist. Zu den Analysen diente bei 125° C. entwässerte Substanz.

1. 0·1291 *g* Substanz gaben bei 724·8 *mm* Druck und 15·5° C. 39·2 cm^3, das sind 34·42% N.
2. 0·3483 *g* Substanz lieferten 0·0643 *g* NiO, entsprechend 14·52% Ni.

Für Phenylbiguanidnickel $(C_8H_{10}N_5)_2$ Ni

	Berechnet	Gefunden
N.....	34·06%	34·42%
Ni	14·36 „	14·52 „

Ein Versuch ergab, dass die Verbindung wasserfrei ist.

Eigenschaften. Ein eigelbes Pulver, welches sich mit Wasser nicht netzt; unter dem Mikroskop lässt es Täfelchen sehen. Zersetzt sich weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen auf 150° C. In seinem chemischen Verhalten stimmt es mit dem Phenylbiguanidkupfer überein. Im Wasser ist die Verbindung fast ganz unlöslich: denn 100 Theile Wasser von 10° C. lösen bloss 0·0039 Theile Substanz, oder was dasselbe ist, 1 Theil Substanz löst sich in 25952 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur. Auch in kochendem Wasser ist die Löslichkeit sehr gering: 100 Theile siedenden Wasses lösen 0·0237 Theile der Verbindung, oder 1 Theil des Phenylbiguanidnickels bedarf 4210 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung.

Phenylbiguanidnickelchlorhydrat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Ni.2HCl$.

Die Darstellung geschah in genau derselben Weise, wie beim Phenylbiguanidkupferchlorhydrat beschrieben. Das am Wasser-

bade concentrirte Filtrat wurde über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Analysirt wurde bei 125° C. getrocknete Substanz:

1. 0·1601 *g* des Salzes gaben bei 724·2 *mm* Druck und 15° C. 41·3 cm^3, das sind 29·27% N.
2. 0·3016 *g* Substanz lieferten 0·0473 *g* NiO, das sind 12·34% Ni.
3. Aus 0·4142 *g* Substanz wurden 0·2474 *g* AgCl erhalten, was 14·78% Cl entspricht. Krystallwasser enthält das Salz nicht.

Phenylbiguanidnickelchlorhydrat $(C_8H_{10}N_5)_2Ni.2HCl$

	Verlangt	Gefunden
N	28·93%	29·27%
Ni	12·19 „	12·34 „
Cl	14·67 „	14·78 „

Eigenschaften. Gelbe Krystallkörner, in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung ist gelb, zersetzt sich beim Kochen nicht und verhält sich gegen Reagentien wie die Lösung des Phenylbiguanidkupferchlorhydrats. Beim Erhitzen auf etwa 150° C. findet Zersetzung statt.

Phenylbiguanidnickelsulfat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4 + 1^1/_2\ H_2O.$

Die Darstellung erfolgte durch Fällen des Phenylbiguanidnickelchlorhydrats mit Natriumsulfatlösung. Der Niederschlag wurde zu den Analysen bei 125° C. getrocknet.

1. 0·2336 *g* Substanz gaben bei 732·0 *mm* Druck und 14·5° C. 56·4 cm^3 oder 27·74% N.
2. 0·3697 *g* des Salzes hinterliessen 0·1116 *g* $NiSO_4$, das sind 11·49% Ni.
3. 0·4267 *g* Substanz lieferten 0·1932 *g* $BaSO_4$, entsprechend 18·61% SO_4.

Für wasserfreies Phenylbiguanidnickelsulfat $(C_8H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4$

	Berechnet	Gefunden
N	27·50%	27·74%
Ni	11·59 „	11·49 „
SO_4	18·86 „	18·61 „

0·3997 *g* der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz verloren bei 125° C. 0·0214 *g* oder .....5·35% H_2O.
$(C_8H_{10}N_5)_2Ni.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$ verlangt .....5·04% H_2O.

Eigenschaften. Orangegelbes Pulver, unter dem Mikroskop Täfelchen zeigend. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht, wohl aber beim Erhitzen über 150° C. Die Löslichkeit in Wasser ist ungefähr dieselbe wie beim Sulfat der Kupferbasis: 100 Theile Wasser von 15·5° C. lösen 0·0324 *g* wasserfreies Salz, oder 1 Theil des Salzes löst sich in 3121 Theilen Wasser von der angeführten Temperatur; 100 Theile Wasser von 100° C. lösen 0·1084 Theile des wasserfreien Salzes oder 1 Theil des letzteren braucht 922 Theile kochendes Wasser zur Lösung.

III. Das Phenylbiguanidkobalt und seine Salze.

Phenylbiguanidkobalt.

$(C_8H_{10}N_5)_2Co + 1^1/_2 H_2O$.

Die Darstellung geschah aus dem Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat in der bei der Kupfer- und Nickelbasis angegebenen Weise. Zur Analyse diente der aus Wasser umkrystallisirte und bei 120° C. entwässerte Niederschlag.

1. 0·1476 *g* Substanz gaben bei 736·3 *mm* Druck und 12·5° C. 42·0 cm^3 = 34·54% N.
2. 0·4376 *g* der Verbindung lieferten 0·0635 *g* = 14·51% Co.

Wasserfreies Phenylbiguanidkobalt $(C_8H_{10}N_5)_2Co$

	Verlangt	Gefunden
N.....	34·06%	34·54%
Co.....	14·36 „	14·51 „

0·3546 *g* der über Schwefelsäure im Vacuum auf constantes Gewicht gebrachten Substanz verloren bei 120° C. 0·0214 *g* oder .....6·04% H_2O.
$(C_8H_{10}N_5)_2Co + 1^1/_2 H_2O$ verlangt .....6·16% H_2O.

Eigenschaften. Das Phenylbiguanidkobalt ist ein dunkelrosenrothes Pulver, das von Wasser sehr schwer genetzt wird, und welches unter dem Mikroskop nur undeutliche Krystallkörner

erkennen lässt. Beim langsamen Verdunsten der verdünnten wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man die Verbindung in grösseren himbeerrothen Blättern. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt sich das Phenylbiguanidkobalt unter Zurücklassung eines braunen Rückstandes, ebenso beim Erhitzen auf etwa 145° C. für sich. In Wasser ist die Verbindung bedeutend leichter löslich, als die Kupfer- und Nickelbasis: 100 Theile Wasser von 10·5° C. lösen 0·0214 *g* der wasserfreien Substanz oder 1 Theil derselben bedarf 549 Theile Wasser von 10·5° C. zur Lösung. Die Verbindung ist eine kräftige Basis und zeigt überhaupt ein den beiden anderen Metallbasen analoges chemisches Verhalten.

Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Co.2HCl + {}^1/_2\ H_2O$.

Es wurde wie die entsprechende Kupfer- und Nickelverbindung aus Kobalthydroxydul und Phenylbiguanidchlorhydrat dargestellt. Aus der weinrothen Lösung schied sich nach entsprechender Concentration das Salz aus. Zur Analyse wurde die bei 120° C. entwässerte Substanz verwendet.

1. 0·1828 *g* des Salzes gaben bei 728·4 *mm* Druck und 13° C. 46·2 cm^3 = 29·04% N.
2. 0·4181 *g* Substanz gaben 0·0514 *g* = 12·29% Co.
3. 0·3468 *g* der Verbindung lieferten 0·2032 *g* AgCl, entsprechend 14·49% Cl.

Für wasserfreies Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat $(C_8H_{10}N_5)_2$ Co.2HCl

	Berechnet	Gefunden
N	28·93%	29·04%
Co	12·19 „	12·29 „
Cl	14·67 „	14·49 „

0·4352 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung verloren bei 120° C. 0·0087 *g*, d. i. 1·99% H_2O. Der Theorie nach für $(C_8H_{10}N_5)_2Co.2HCl + {}^1/_2H_2O$ . . 1·83% H_2O.

Eigenschaften. Himbeerfarbne, aus kleinen Täfelchen bestehende Gruppen; die Täfelchen lassen unter dem Mikroskop

eine Streifung erkennen. Im Wasser ist das Salz ziemlich leicht mit weinrother Farbe löslich. Sowohl beim anhaltenden Kochen mit Wasser als auch beim Erhitzen auf etwa 140° C. findet Zersetzung statt. Gegen Reagentien verhält sich die Lösung in derselben Weise wie die Chlorhydrate der Kupfer- und Nickelbasis.

Phenylbiguanidkobaltsulfat.

$(C_8H_{10}N_5)_2Co.H_2SO_4 + H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Phenylbiguanidkobaltchlorhydrat mit Natriumsulfatlösung gefällt. Zu den Analysen diente der aus heissem Wasser umkrystallisirte und bei 120° C. entwässerte Niederschlag:

1. 0·1503 *g* Substanz gaben bei 731·4 *mm* Barometerstand und 16° C. 36·7 cm^3 oder 27·88% N.
2. 0·4465 *g* Salz hinterliessen 0·0528 *g* = 11·83% Co.
3. 0·4687 *g* der Verbindung gaben 0·2164 *g* $BaSO_4$, entsprechend 19·02% SO_4.

Wasserfreies Phenylbiguanidkobaltsulfat $(C_8H_{10}N_5)_2Co.H_2SO_4$

	Verlangt	Gefunden
N	27·50%	27·88%
Co	11·59 „	11·83 „
SO_4	18·86 „	19·02 „

0·4632 *g* des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° C. 0·0167 *g* oder .....3·63% H_2O.
$(C_8H_{10}N_5)_2Co.H_2SO_4 + H_2O$ verlangt.....3·42% H_2O.

Eigenschaften. Das Salz stellt seidenglänzende, carminrothe Nadeln dar, die sich in Wasser schwer, doch bedeutend leichter, als die correspondirenden Salze der Kupfer- und Nickelbasis lösen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Phenylbiguanidkobaltsulfat nicht, wohl aber beim Erhitzen auf ungefähr 150° C., wobei zugleich eine Braunfärbung eintritt.

Aus dem Angeführten folgt, dass sich die Biguanide in einfacher Weise durch Erhitzen der betreffenden salzsauren Amine mit einer alkoholischen Dicyandiamidlösung auf etwa 100° C

im geschlossenen Rohr darstellen lassen. In Bezug auf das Phenylbiguanid ist zu bemerken, dass es in gleicher Weise, wie die durch Alkyle der Fettreihe substituirten Biguanide mit Metallen neue Basen bildet, die ihrerseits wieder mit Säuren Salze geben. Die Kupferverbindungen des Phenylbiguanids sind lichtrosenroth, die Kobaltverbindungen carminroth, die Nickelverbindungen gelb bis orangegelb gefärbt und geben Lösungen von gleicher Farbe. Im Allgemeinen sind die Kobaltverbindungen des Phenylbiguanids am leichtesten, die Nickelverbindungen am schwierigsten löslich. Diese Metallbasen sind aber in der Hitze weniger beständig, als die analogen Verbindungen mit Alkylen der Fettreihe; am unbeständigsten ist die Kupferbasis, sowie deren Salze. Die Zersetzbarkeit scheint um so geringer zu sein, je schwieriger löslich die betreffende Verbindung ist.

Durch Eintritt der angeführten Metalle in das Phenylbiguanid entstehen mithin neue Basen aus demselben, die ähnlich den schon bekannten analogen Verbindungen einen erdalkaliartigen Charakter besitzen; dementsprechend geben die Chlorhydrate dieser Metallbasen mit fixen Alkalien Niederschläge des bezüglichen freien Metallbiguanids, mit löslichen Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten, Chromaten, Oxalaten, aber Fällungen des entsprechenden unlöslichen Salzes. Die freien Metallphenylbiguanide sind sehr schwer in Wasser löslich und repräsentiren kräftige Basen: sie treiben Ammoniak aus Ammonsalzen aus, haben eine grosse Verwandtschaft zu Säuren und fällen aus Metallsalzen, z. B. Fe_2Cl_6, $CuCl_2$ etc. Metallhydroxyde.

Eine neue Bestimmungs-Methode des Mangans

von

Leop. Schneider,

Adjunct am k. k. General-Probieramte.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Das energische Oxydationsvermögen und die Eigenschaft, selbst ihren verdünntesten Lösungen eine deutliche, rothe Farbe zu ertheilen, haben der Übermangansäure schon seit geraumer Zeit eine wichtige Rolle in der Massanalyse verschafft.

Dieselbe dient bekanntlich bei einer grossen Reihe von Bestimmungen als ausgezeichneter Massstab für die Oxydation anderer Körper. Es lag daher der Gedanke nahe, diese wohlcharakterisirte Verbindung auch als Ausgangspunkt für die Bestimmung des Mangans selbst zu benützen, und in der That versuchte man schon vor Jahren in Roheisen und Erzen das Mangan durch Schmelzen dieser Producte mit Kali und Salpeter zu Übermangansäure zu oxydiren.

Die Oxydation gelingt jedoch nie vollständig, indem die Zersetzungsproducte des Salpeters wieder einen Theil der schon gebildeten Übermangansäure reduciren, sobald man die Schmelze mit Wasser aufweicht.

Diese Methode kann sonach nur zum qualitativen Nachweise des Mangans benützt werden.

Etwas besser gelangen die Versuche, das Mangan durch Kochen seiner salpetersauren Lösungen mit Bleisuperoxyd in Übermangansäure überzuführen, um es colorimetrisch zu bestimmen. Jedoch auch diese Oxydationsmethode erzielt nur bei sehr geringen Mengen Mangan brauchbare Resultate, ausserdem sind colorimetrische Bestimmungen der Natur der Sache nach nur für sehr geringe Mengen anwendbar.

Die Ursache, warum letztgenannte Oxydation eine unvollkommene ist, liegt in der erhöhten Temperatur, in welcher dieselbe vorgenommen werden muss. Bleisuperoxyd wirkt nur in der Kochhitze bei Gegenwart von Salpetersäure oxydirend auf Mangan. Übermangansäure zersetzt sich hingegen schon bei dieser Temperatur theilweise, noch rascher bei Gegenwart von Manganoxydul, mit welchem es Mangansuperoxyd bildet, das sich als flockiger Niederschlag aus der Lösung sondert und dann nicht weiter oxydirt wird.

Wismuthtetraoxyd dagegen oxydirt bei Gegenwart grösserer Mengen Salpetersäure die Manganoxydulsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollkommen zu Übermangansäure.

Oxydation des Mangans zu Übermangansäure.

In Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, II. Bd., S. 437, ist einer Privatmittheilung Barfoed's Erwähnung gethan, welcher zufolge Manganoxydul in seinen Salzen durch Wismuthsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Übermangansäure oxydirt werden soll. Wismuthsäure wird jetzt allgemein das noch wenig studirte Pentoxyd des Wismuthes genannt. Unter jener erwähnten Wismuthsäure dürfte jedoch das schon länger bekannte, von Fremy genauer studirte und von ihm auch mit Wismuthsäure benannte Wismuthtetraoxyd gemeint sein, denn thatsächlich übt auch das Tetraoxyd, auch Wismuthhyperoxyd genannt, diese oxydirende Kraft aus.

Bei neutralen oder schwachsauren Lösungen tritt jedoch auch hier die erwähnte Wechselwirkung von Manganoxydul und Übermangansäure ein, es fällt Mangansuperoxyd aus der Lösung, welches sich der weiteren Oxydation entzieht. Diese Einwirkung des Manganoxydules auf Übermangansäure hängt einerseits von der Concentration der Manganlösung und dem Verhältniss von Oxydul zu Übermangansäure, anderseits von der Natur und der Menge der gleichzeitig vorhandenen freien Säure und schliesslich von der Temperatur der Lösung ab.

Aus vielfachen Versuchen habe ich gefunden, dass von allen Säuren die Salpetersäure für diese Zwecke der Oxydation die

geeignetste ist und dass bei einer Verdünnung von 1 *mg* Mangan auf ca. 2 cm^3 Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 bei gewöhnlicher Temperatur in keinem Stadium der Oxydation oder Reduction eine Fällung von Mangansuperoxyd eintritt. Gibt man zu einer derartig verdünnten Lösung von Mangan in Salpetersäure einen Überschuss von feinvertheiltem Wismuthtetraoxyd, so wird die Lösung sofort dunkelviolett. Die Oxydation des Mangans zu Übermangansäure wird, besonders wenn man die Reaction durch mehrmaliges Schwenken der Flüssigkeit unterstützt, nach wenigen Minuten vollendet.

Ein sanftes Brausen von entweichendem Sauerstoff begleitet die Reaction, und ist ein Überschuss des Tetraoxydes vorhanden, so kennzeichnet das Aufhören desselben zugleich die Vollendung der Oxydation.

Nun lässt man die Flüssigkeit einige Minuten ruhig stehen. Das Wismuthtetraoxyd setzt sich zu Boden, während die darüber stehende Lösung alles Mangan als Übermangansäure enthält. Letztere wird durch ein Asbestfilter vom Rückstande getrennt und durch Titration die Menge desselben bestimmt.

Über die Vollständigkeit und den raschen Verlauf dieser Oxydation geben folgende zwei Versuche Aufschluss.

40·5 cm^3 einer Chamäleonlösung, wie solche zur Eisentitration häufig in Verwendung ist, von welcher 1 cm^3 0·01 *g* Eisen entspricht und welche daher 0·0794 *g* Mangan enthielten, wurden mit 50 cm^3 concentrirter Salpetersäure und 60 cm^3 Wasser gemischt und dann durch Zugabe von 3 *g* schwefelsaurem Eisenoxydulammon die Übermangansäure vollständig zu Manganoxydul reducirt. Nun wurden 5 *g* Wismuthtetraoxyd zugegeben und unter zeitweiligem Schwenken der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Oxydation begann sogleich. Nach 10 Minuten wurde über Asbest filtrirt, die entstandene Übermangansäure durch Zugabe eines Überschusses von genau titrirter Oxalsäurelösung wieder reducirt und der Überschuss der Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurücktitrirt. Diese Titration ergab 0·0792 *g* Mangan. Bei Wiederholung dieses Versuches wurden 81·0 cm^3 von derselben Chamäleonlösung mit 50 cm^3 concentrirter Salpetersäure und 19 cm^3 Wasser gemischt, durch 6 *g* des Eisendoppelsalzes reducirt und mit 10 *g* Wismuthtetraoxyd oxydirt. Die

abfiltrirte Lösung von Übermangansäure wurde, nachdem dieselbe noch mit 150cm^3 Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte verdünnt worden war, wie vorher titrirt und ergab 0·1583g Mangan gegen 0·1587g Mangan, welche in der verwendeten Chamäleonlösung enthalten waren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Manganoxydul in stark salpetersaurer Lösung durch Wismuthtetraoxyd vollständig in Übermangansäure übergeführt wird, und zwar auch bei Gegenwart beträchtlicher Mengen Schwefelsäure und Eisenoxyd.

Titration der Übermangansäure.

Während die Übermangansäure sehr häufig als Mass für die Oxydation anderer Körper Verwendung findet, sind für die umgekehrte Operation, also für die Titration der Übermangansäure durch reducirende Agentien nur sehr wenige chemische Verbindungen geeignet. Es eignen sich im Allgemeinen zur Titration nur solche Verbindungen, deren Umsetzung eine augenblickliche ist. Verbindungen, welche, wie beispielsweise Oxalsäure, Rhodanammonium, salpetrige Säure oder salpetersaures Quecksilberoxydul zu ihrer Oxydation einiger Zeit bedürfen, reduciren die Übermangansäure vorerst zu höheren Oxyden, es entstehen Veränderungen der Farbennüancen, welche von zwiebelroth bis blassweingelb verlaufen und die Endreaction nicht genau erkennen lassen.

Von diesen Verbindungen kann man nur Oxalsäure, welche durch verdünnte Salpetersäure keine Veränderung erleidet, in der Art zur Bestimmung benützen, dass man dieselbe im Überschusse zugibt und diesen zurücktitrirt.

Rasch reducirend wirken auf Übermangansäure schweflige Säure und Wasserstoffsuperoxyd.

Bekanntlich hat R. Bunsen unter dem Titel eine massanalytische Bestimmung von allgemeiner Anwendbarkeit die schweflige Säure als Mass für freies Jod und auf indirectem Wege auch für Chamäleon anempfohlen. Die indirecte Methode durch vorausgehende Umsetzung der Übermangansäure mit Jodwasserstoff ist der gleichzeitig vorhandenen Salpetersäure wegen hier nicht anwendbar. Ich versuchte daher die directe Titration des Chamä-

leons mittelst einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure. Diese Versuche hatten dem äusseren Verlaufe nach viel Bestechendes. Die Reduction geht augenblicklich vor sich und gleiche Mengen Übermangansäure unter ganz gleichen Umständen titrirt, ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Trotzdem muss vor der Benützung der schwefligen Säure als Titer in diesem speciellen Falle gewarnt werden. Gibt man nämlich zu einer Chamäleonlösung bei Gegenwart verdünnter Salpetersäure schweflige Säure, so werden die ersten Antheile, solange noch grössere Mengen Übermangansäure vorhanden sind, zu Schwefelsäure, die gegen Ende der Operation zugegebenen hingegen nur zu Unterschwefelsäure oxydirt. Titrirt man daher viel Übermangansäure, so braucht man verhältnissmässig weniger schweflige Säure als für geringe Mengen. Es wurden z. B. für 50 cm^3 Chamäleonlösung von oben genannter Concentration $65 \cdot 2$ cm^3 einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure gebraucht, während 5 cm^3 dieser Chamäleonlösung 11 cm^3 schwefliger Säure von gleichem Gehalte erforderten, um das Verschwinden der rothen Farbe zu bewirken.

Von der grossen Zahl der Reductionsmittel bleibt nur ein zur Titration brauchbares — das Wasserstoffsuperoxyd.

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt sowohl oxydirend auf reducirende als auch desoxydirend auf reducirbare Stoffe und diese Doppelart, deren Bedeutung für den Haushalt der Natur man erst in allerjüngster Zeit zu erkennen beginnt, macht es auch ganz besonders für diese Titration geeignet.

Wasserstoffsuperoxyd entzieht der Übermangansäure den Sauerstoff, indem es derselben gegenüber als energisches Reductionsmittel auftritt, während es anderseits der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollkommen widersteht. Beim Zusammenbringen mit Übermangansäure verbinden sich seine Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff dieser Säure, während sein Sauerstoffmolekül frei wird.[1] ($Mn_2O_7K_2O + 5H_2O_2 = Mn_2O_2 + K_2O + 5H_2O + 5O_2$.) Die Reduction geht augenblicklich vor sich, ohne Zwischenproducte zu bilden, und die Titration kann mit jeder Menge Mangan in der Lösung, wie selbe durch die vorher

[1] Traube, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chemie. 1882. S. 219.

beschriebene Oxydation mittelst Wismuthtetraoxyd erhalten wird, mit gleicher Genauigkeit vorgenommen werden.

Die wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxydes wird in der Medicin, der Bleicherei und selbst in der Kellerwirthschaft bereits mit Vortheil angewendet und ist in letzterer Zeit ein ziemlich billiger Handelsartikel geworden. Der Gehalt solcher Lösungen schwankt zwischen 2—4%. Bei Benützung derselben für die Zwecke der Massanalyse prüft man sie zuerst mittelst Chamäleon auf ihren Gehalt und verdünnt hiernach mit so viel Wasser, dass man eine ca. 0·5% Wasserstoffsuperoxyd haltende Titerflüssigkeit erhält. Von einer derartigen Lösung entspricht $1\,cm^3$ nahezu $3\,mg$ Mangan. Sie ist in dieser Verdünnung ziemlich gut haltbar, so dass man eine solche Lösung mehrere Monate benützen kann.

Ist dieselbe einige Zeit gestanden, so muss ihr Wirkungswerth mit Chamäleonlösung von bekanntem Titer aufs Neue bestimmt werden.

Für die Titerprüfung des Wasserstoffsuperoxydes gibt man zu einer genau gemessenen Menge Chamäleon so viel verdünnte Salpetersäure, dass $1\,mg$ Mangan in circa $2\,cm^3$ Salpetersäure von 1·2 specifisches Gewicht enthalten ist und lässt nun unter häufigem Schwenken der Übermangansäurelösung solange von der zu prüfenden Lösung zufliessen, bis die zuletzt blassrothe Farbe durch Zugabe eines Tropfens verschwunden ist. Die verdünnte Salpetersäure stellt man sich durch Mischen von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit 2 Vol. Wasser dar. Ein solches Gemisch hat ein specifisches Gewicht von beiläufig 1·2 und bleibt im zerstreuten Tageslichte vollkommen unverändert. Von der Reinheit dieser Säure von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes überzeugt man sich leicht, indem man einen Theil derselben mit einem Tropfen Chamäleonlösung versetzt. Die hiedurch entstehende rothe Färbung darf im Verlaufe einiger Minuten nicht verschwinden. Die Gegenwart freier Salpetersäure ist der Titration der Übermangansäure in jeder Hinsicht förderlich, indem dieselbe nicht bloss die Fällung von Mangansuperoxyd während der Titration grösserer Mengen Mangan verhindert, sondern auch die freiwillige Zersetzung sehr geringer Mengen Übermangansäure hemmt. Weder in rein wässeriger, noch in der mit anderen Säuren versetzten Lösung verbleiben sehr geringe Mengen davon

solange unverändert, wie in verdünnter Salpetersäure, auch hat diese Säure weniger Neigung Manganoxydsalze zu bilden wie Schwefelsäure.

Eines Umstandes muss hier noch Erwähnung geschehen. Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist häufig durch geringe Mengen Chloride verunreinigt, anderseits werden durch den Silbergehalt des käuflichen Wismuthes leicht geringe Mengen Silber in die Lösung gelangen. Beim Titriren wird daher in diesem Falle eine weisse Trübung von Chlorsilber entstehen, welche jedoch der Beobachtung der rothen Farbe während der Titration durchaus nicht hinderlich ist. Keineswegs darf man zur Titerflüssigkeit einen Überschuss von salpetersaurem Silberoxyd geben, um diesen Chlorgehalt zu entfernen. Salpetersaures Silberoxyd erleidet beim Stehen mit Wasserstoffsuperoxyd eine Umsetzung, deren Natur noch nicht erkannt ist, welche jedoch bei der Titration störend wirkt, indem die hiebei entstandenen Producte langsamer auf Übermangansäure einwirken und die violettrothe Nüance der Farbe verändern.

Die Titration ist nur dann als vollkommen gelungen zu betrachten, wenn sich während derselben wohl die Intensität, nicht aber die charakteristische violettrothe Nüance der Farbe verändert.

Anmerkung: Ein zu Beginn des vorigen Jahrzehnts unter dem Namen „Eau fontaine de jouvence golden“ in den Handel gebrachtes Kosmeticum wurde im Jahre 1874 von A. v. Schrötter chemisch untersucht und als schwaches oxygenirtes Wasser erkannt. Die Aufgabe, hierin den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen, hat zu derselben Zeit Regierungsrath E. Priwoznik, damals Chemiker am k. k. Haupt-Münzamte in Wien, auf einfache Weise gelöst. Eine gewogene Menge dieses Geheimmittels wurde mit einer bestimmten Menge Ammoniumeisensulfat versetzt, der Überschuss des letzteren durch eine verdünnte Chamäleonlösung genau gemessen und von der ganzen Doppelsalzmenge in Abzug gebracht. Auch wurde untersucht, wie viel von einer titrirten Chamäleonlösung durch $1\,g$ oxygenirtes Wasser reducirt wird. Es ergab sich hiebei eine hinreichend genaue Übereinstimmung zwischen beiden Resultaten. — Auch unter der Etiquette „golden hair water“ oder auch „Auricom“ ist Wasserstoffhyperoxyd, dessen bleichende Wirkung trotz der starken Verdünnung auf dunkelfarbige Haare eine auffallende ist, von London aus zu übertrieben hohen Preisen in den Handel gesetzt worden. (Polyt. Centralbl. 1874. S. 985.)

Praktische Anwendung der Manganprobe.

Die Vervollkommnung analytischer Bestimmungs-Methoden folgt im gleichen Schritte dem Bedürfnisse nach denselben. Wir kennen daher seit langer Zeit ausgezeichnete Bestimmungs-Methoden für Silber und Gold, ebenso für Eisen, Kupfer, Blei etc. Die Frage nach dem Mangan*metallgehalte* gewisser Producte datirt erst aus der Zeit, in welcher man die volle Bedeutung und den Werth des Mangans für den Eisenhüttenprocess erkannte. Dementsprechend findet auch die rasche und präcise Manganbestimmung erst in neuerer Zeit grössere Aufmerksamkeit. Die umständliche und langwierige gewichtsanalytische Manganbestimmung durch vorhergehende Trennung von allen Schwermetallen und Fällung nach dieser Trennung als Schwefelmangan, konnte dem Bedürfnisse der Industrie nicht mehr genügen. Einige Versuche, dem Bedürfnisse nach einer raschen Bestimmung des Mangangehaltes Rechnung zu tragen, wurden bereits erwähnt. Von allen verdient die im Jahre 1881 von *Volhard*[1] veröffentlichte Titration des Mangans als ein bedeutender Fortschritt hervorgehoben zu werden. *Volhard* gründet seine Titrationsmethode auf die schon mehrmals erwähnte Wechselwirkung zwischen Übermangansäure und Manganoxydul in schwachsaurer Lösung. Derselbe gibt zu der kochend heissen, sehr schwach salpetersauren Lösung von Manganoxydul bei Gegenwart von Zinkoxydsalzen so lange Chamäleonlösung zu, bis die über dem flockigen braunen Niederschlage von Mangansuperoxydhydrat stehende Flüssigkeit schwach violett gefärbt erscheint. Aus der Menge der verbrauchten Chamäleonlösung von bekanntem Titer kann das zur Untersuchung gelangte Manganoxydul leicht berechnet werden.

Abgesehen jedoch von der immerhin misslichen Titration einer kochend heissen Flüssigkeit, welche grosse Mengen braunen Niederschlages suspendirt enthält, hängt die Ausführbarkeit dieser Probe auch davon ab, dass es gelingt, durch Kochen und Schütteln den Niederschlag zusammengeballt zu erhalten. Dieses

[1] Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1881, S. 271.

ist bei geringen Mengen Niederschlages schwierig, ja bei einem Gehalte von 1% und darunter wird die Probe dadurch geradezu unsicher. Die Flüssigkeit bleibt etwas trübe von suspendirten röthlich braunen Mangansuperoxydhydrat und lässt das Erscheinen der violettrothen Farbe in derselben nicht sicher erkennen. Für geringe Manganmengen, wie solche im Stahle oder manchen Roheisensorten vorkommen, verlässt uns daher auch diese Bestimmungsmethode und ich wage zu behaupten, dass die Schwierigkeit, das Mangan in jenen Mengen zu bestimmen, die gewichtigste Ursache ist, warum dem Mangangehalte im Stahle nicht jenes Mass von Aufmerksamkeit gewidmet wird, welches er verdient.

Was nun die praktische Ausführung der von mir im Vorhergehenden theoretisch dargelegten Manganbestimmuugsmethode anbelangt, so werden von Stahl und manganarmen Roheisensorten $5g$ in $100cm^3$ Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 gelöst und nach vollendeter Lösung kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten werden noch ca. $100cm^3$ Salpetersäure von gleicher Concentration zugegeben und die Lösung mit ca. $10g$ Wismuthtetraoxyd einige Minuten digerirt. Bei Eisensorten, welche mehrere Procente Mangan enthalten, löst man $1g$ in Salpetersäure und verdünnt die Lösung durch Zugabe von $200 — 300\,cm^3$ von derselben Säure. Erze oder Schlacken, welche in Salpetersäure unlöslich sind, werden mit Salzsäure gekocht, der Rückstand, welcher bei den meisten Manganerzen noch Mangansilicat enthält, nach der Behandlung mit Salzsäure sammt der Lösung in eine Platinschale gespült und mit Flusssäure versetzt. Schliesslich wird nach Zugabe einer genügenden Menge Schwefelsäure abgedampft bis zum beginnenden Entweichen derselben.

Bei sehr manganreichen Spiegeleisen, ferner bei Ferromanganen und reichen Manganerzen verdünnt man die Lösung von $1g$ Probesubstanz mit Wasser auf $1l$, nimmt davon $200cm^3$, versetzt dieselben mit $100cm^3$ concentrirter Salpetersäure und oxydirt auf gleiche Weise mit Wismuthtetraoxyd.

Nach vollendeter Oxydation des Mangans wird die Lösung der Übermangansäure vom überschüssigen Wismuthhyperoxyd durch ein Asbestfilter getrennt. Um ein rasches Filtriren zu erzielen, gibt man in die Trichteröffnung einen Platinconus, wie

solche bei der Filtrirpumpe von Bunsen angewendet werden und füllt den Trichter bis zur Hälfte mit ausgeglühtem und mit Salpetersäure gewaschenen Asbest. Den Kolben, in welchem man filtrirt, kann man mit einer Filtrirpumpe in Verbindung setzen. Es genügt jedoch auch durch blosses Aussaugen der Luft mit dem Munde das Filtriren zu beschleunigen.

Das violett gefärbte Filtrat giesst man aus dem Kolben in ein hohes, auf weisses Papier gestelltes Becherglas und titrirt mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Wirkungswerthe bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe. Die Darstellung dieser Titerflüssigkeit wurde bereits erwähnt.

Nachdem die Wirkung eines Zehntelcubikcentimeters dieser Titerflüssigkeit leicht erkannt werden kann und $0 \cdot 1 cm^3$, wie oben erwähnt, beiläufig $0 \cdot 0003 g$ Mangan entspricht, nachdem ferner die Ausführung der Manganprobe bei Stahl und Roheisensorten in etwa einer Stunde vollendet werden kann, so genügt diese Probe sowohl in Bezug auf Genauigkeit als auch in Bezug auf Raschheit der Ausführung den praktischen Zwecken.

Beleg-Analysen.

Benennung der Probesubstanz	Mangangehalt in Procenten nach der neuen Methode	Mangangehalt in Procenten nach bekannten Bestimmungsmethoden	Untersucht von
Manganerz	45·4	45·5 gewichtsanal. 45·2 nach Volhard	Verfasser
Manganerz	51·9	51·8 nach Volhard	Verfasser
„	49·85	49·9 nach Volhard	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Ferromangan	76·4	76·3 nach Volhard	Verfasser
Weisses Roheisen	2·80	2·63 gewichtsanal.	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Spiegeleisen	10·95	11·0 nach Volhard	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Stahl	0·45	0·47 gewichtsanal.	Verfasser und Dr. H. Peterson.
Stahl	0·45	0·48 „	Verfasser u. F. Lipp.
Stahl	0·33	0·31 „	Verfasser u. F. Lipp.

Darstellung des Wismuthtetraoxydes.

Die höheren Oxyde des Wismuthes waren vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen. Als Ergebniss dieser Untersuchungen sind zahlreiche Angaben über die verschiedenen Oxydationsproducte zu betrachten, welche jedoch nicht minder reich an Widersprüchen sind, so dass das Capitel über die Wismuthhyperoxyde noch keineswegs jenen Grad von Klarheit besitzt, welchen man nach den schematischen Angaben mancher Lehrbücher erwarten könnte.

Dementsprechend war ich auch gezwungen, eine Reihe von Versuchen auszuführen, um eine praktische Darstellungsart des Wismuthtetraoxydes auszuwählen. Eine einfache und zugleich die reichlichste Ausbeute gebende ist jene von Fremy empfohlene. Derselbe schmilzt Wismuthoxyd mit Ätzalkalien und chlorsaurem Kali und wäscht das Product mit Wasser und verdünnter Salpetersäure.

Ein Theil Wismuthoxyd erhalten durch Erhitzen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd (*Magisterium Bismuthi*), wird mit einem gleichen Theile chlorsaurem Kali und zwei Theilen Ätznatron in einer schmiedeisernen Schale über freier Flamme zusammengeschmolzen. Die anfänglich gelblichbraune Masse färbt sich bald unter Schäumen dunkler. Nachdem man unter zeitweiligem Umrühren etwa eine Stunde erhitzt hat, lässt man die noch schwach schäumende Masse erkalten.

Rascher verläuft diese Reaction, wenn man gleiche Theile Wismuthoxyd und chlorsaures Kali vor der Zugabe des Ätznatron zusammenreibt und für sich erhitzt. Es findet hiebei ein lebhaftes Erglühen statt. Die Masse schmilzt nicht zusammen, auch ist keine Oxydation des Wismuthoxydes bemerkbar. Gibt man jedoch nun, nachdem das Erglühen vorüber ist, Ätznatron zu, so schmilzt das Gemenge sogleich zu einer dunkelbraunen Masse, ohne dass ein Schäumen stattfindet.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction. Das durch das Wasser wieder lichtbräunlich gewordene Sediment ist eine wasserhaltige Verbindung von Wismuthsäure mit Natron. Wird

dasselbe mit kalter 5procentiger Salpetersäure verrührt, so geht Natron in Lösung, während dunkelrothbraunes Wismuthhyperoxydhydrat sich unter Entwicklung von Sauerstoff zu Boden setzt. Dieses wird anfangs mit schwach angesäuerten, schliesslich mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das wismuthsaure Natron wird sowohl von sehr verdünnter Salpetersäure als auch von sehr verdünnter Schwefelsäure und selbst von Essigsäure zersetzt, wobei in allen Fällen das freiwerdende höhere Oxyd des Wismuths unter Sauerstoffabgabe sich zersetzt und intermediäre Oxyde bildet, welche als wismuthsaure Wismuthoxyde aufgefasst wurden.

Die nach der vorstehend beschriebenen Methode erhaltenen Hyperoxyde wurden wiederholt analysirt.

a) 4·537 *g* Hyperoxyd, welches drei Wochen über Schwefelsäure getrocknet wurde, gaben beim Erhitzen 0·097 *g* Wasser und 0·159 *g* Sauerstoff ab, während 4·281 *g* Wismuthoxyd zurückblieben. Dasselbe färbt sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe vorübergehend dunkler und zerfällt dann in Sauerstoff und lichtgelbes Wismuthoxyd.

b) 3·789 *g* eines anderen nach derselben Methode erhaltenen Productes, welches bei 100° C. getrocknet worden war, verloren beim Erhitzen 0·065 *g* Wasser und 0·140 *g* Sauerstoff.

Diese Ergebnisse entsprechen annähernd der Formel $Bi_4O_8H_2O$, und zwar procentisch ausgedrückt, in folgendem Verhältnisse:

	Berechnet		Gefunden	
			a)	*b)*
$2Bi_2O_3$	926	94·9%	94·4	94·6
$2O$	32	3·3%	3·5	3·7
H_2O	18	1·8%	2·1	1·7

Den älteren Anschauungen entsprechend wurde das Wismuthtetraoxyd nicht als einfaches Oxyd, sondern als wismuthsaures Wismuthoxyd erklärt und das eine Molekül Wasser dieser Verbindung, welches weder über Schwefelsäure noch bei 100° C. entweicht, spricht für die ältere Erklärungsweise. Diese Verbindung würde dann folgender Formel entsprechen: Bi_2O_3, Bi_2O_5, H_2O.

Digerirt man dieselbe mit Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewichte, so geht der grösste Theil davon in Lösung, das Zurückbleibende ist dunkelbraun bis nahezu schwarz. Die Untersuchung dieses bei 100° C. getrockneten Rückstandes ergab in Procenten ausgedrückt: 97·0 Wismuthoxyd, 3·0 Sauerstoff und 1·4 Wasser. Derselbe ist mithin nicht wesentlich von den vorher untersuchten Producten verschieden.

Der Preis des Wismuthes ist ein immerhin erheblicher. 1 *g* kostet ca. 1 kr. Es lohnt sich daher, das bei der Analyse verwendete Wismuthoxyd wiederzugewinnen. Zu diesem Zwecke sammelt man die wismuthhältigen Lösungen und stumpft die freie Säure derselben mit ordinärer Soda ab. Hiedurch fällt aus der noch schwachsauren Lösung basisches Wismuthnitrat, welches geglüht und neuerdings zur Erzeugung von Wismuthhyperoxyd verwendet werden kann.

Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mit Kaliumpermanganat

(II. Abhandlung)

von

Prof. **Richard Maly,**
c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

In meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand[1] ist als Oxydationsproduct des Eiweisses mit Kaliumpermanganat die Oxyprotsulfonsäure beschrieben worden. Sie ist ein Körper, der noch den ganzen ungespaltenen Eiweisscomplex enthält, und sich vom Eiweiss in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheidet, dass der Schwefel darin im oxydirten Zustande enthalten ist.

Es sind damals auch einige vorläufige Versuche noch weiterer Oxydation mit demselben Reagens mitgetheilt worden, wobei sehr leicht lösliche und unkrystallisirbare Säuren erhalten wurden, welche baryumreiche Salze gaben. Dies schien einer Verfolgung in dem Sinne werth, dass man das, was sonst in der Eiweisschemie lebhaft vermisst wird, in der gesteigerten Einwirkung des Kaliumpermanganats gefunden habe, nämlich einen stufenweisen Abbau des Eiweissmoleküls: denn die hohen Baryumgehalte der erwähnten Salze entsprachen voraussichtlich einer oder mehreren Säuren, die nur noch ein kleineres Molekül besitzen mussten. Während nämlich das Baryumsalz der Oxyprotsulfonsäure im Mittel 11·73% Ba enthält, ergab die bei weiterer Oxydation aus ihr erhaltenen Säure Barytsalze von 27·8 und 28·7% Baryum.

[1] Diese Berichte, Band 91; II Abth., Febr. 1885.

Einige dieser Zahlen sind schon früher mitgetheilt, ihr Studium ist aber bereits damals als ein vorläufiges und unabgeschlossenes bezeichnet worden. Seitdem ist der Gegenstand weiter verfolgt, und die Arbeit von fast zwei Jahren darauf verwendet worden, denn die Substanzen, um die es sich dabei handelt, sind durch den Mangel von Krystallisirfähigkeit ziemlich undankbarer Art und schwierig zu charakterisiren. So musste durch das Analysiren vieler Präparate ersetzt werden, was an chemischer Reinheit dem einzelnen Präparate nicht zu entnehmen war. Und wenn es trotzdem mir nicht gestattet ist, für die zunächst zu beschreibenden Oxydationsproducte die Definition chemischer Reinheit zu liefern, so sind die erhaltenen Resultate doch trefflich dazu geeignet, mit Bestimmtheit anzugeben, welches das Schicksal des Eiweisses, respective der Oxyprotsulfonsäure bei der weiteren Oxydation mit Kaliumpermanganat und bei Ausschluss von Wärme [1] ist, und sie geben auch den Schlüssel für die Spaltungsproducte, die in dieser Abhandlung später werden beschrieben werden.

Oxydation der Oxyprotsulfonsäure; Peroxyprotsäure.

Es erscheint mir zweckmässig vor Abwicklung der zahlreichen und sich ermüdend darstellenden Einzelnversuche, zur leichteren Übersicht ein Hauptresultat schon hier anzuführen. Was beim ersten Anlaufe sich darzubieten schien, war ein Irrthum; die Säure mit den baryumreichen Salzen, welche man bei der Oxydation der Oxyprotsulfonsäure bald erhält, ist kein einfacherer Körper, oder solcher von kleinerem Molekül, vor allem kein Spaltungsproduct, sondern diese baryumreichen Salze enthalten noch eine Säure von sehr hohem Molekül, die

[1] Seit dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung hat Oscar Loew mit dem gleichen Gegenstand in seiner Arbeit: „Über Eiweiss und die Oxydation desselben“ (Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 31, 1885) sich beschäftigt, indem er ebenfalls Kaliumpermanganat auf Eiweiss einwirken liess. Er that dies aber bei höherer Temperatur, und erhielt dabei sofort einfachere Oxydationsproducte. Von grösstem Interesse sind in Loew's Abhandluug die einleitenden Bemerkungen über die Constitution des Eiweisses und über die mit gewissen Atomgruppen zusammenhängenden Reactionen, woraus viel Anlegung zu schöpfen ist.

nichts anderes darstellt, als weiter oxydirte Oxyprotsulfonsäure oder was dasselbe ist, als intensiv oxydirtes ganzes Eiweiss und der hohe Baryumgehalt der Salze ist dadurch bedingt, dass die Säure vielbasisch ist: vermuthlich die vielbasischeste Säure, die jemals erhalten worden ist. Es ist ohne Frage unerwartet, dass das Eiweiss, dieser schon für sich riesenhafte Molekülcomplex wenigstens unter gewissen Umständen fähig ist, eine über die Bildung der Oxyprotsulfonsäure noch weit hinausgehende Menge von Sauerstoff aufzunehmen, ohne zu zerfallen. Ich nenne diese vielbasische und sauerstoffreiche Säure Peroxyprotsäure.

Die folgenden Zahlen geben den procentualen Sauerstoffgehalt an:

Eiweiss enthält	22·41%
Oxyprotsulfonsäure	25·54 „
Peroxyprotsäure	34·09 „

Während bei dem ersten Stadium der Eiweissoxydation, der Bildung der Oxyprotsulfonsäure, wobei nur der Schwefel oxydirt wird, etwa 3 Procent Sauerstoff in das Eiweiss eintreten, werden im zweiten Stadium noch circa $8^1/_2$ Procent Sauerstoff gebunden, und indem dieser Sauerstoff seinen Angriffspunkt an Kohlenwasserstoffgruppen findet, die zu Carboxylgruppen oxydirt, noch am Eiweiss hängen bleiben, kommt die ungewohnte Erscheinung von Salzen mit mehr als 30 Procent Baryumgehalt zu Stande, bei einer Säure, die von höchst complicirter Zusammensetzung ist. Statt der zu erwartenden einfacheren Körper, erhält man im Gegentheil bei der intensiven Eiweissoxydation (wenigstens in der Kälte) ein noch höheres Molekül als das Eiweiss selbst, nämlich höher um den Sauerstoffgehalt der Seitenketten, die in ihrer grossen (näher nicht bestimmbaren) Zahl das seinem chemischen Charakter nach mehr indifferente Eiweiss zu einer so starken Säure machen, wie es die Peroxyprotsäure ist.

Für die Berechtigung, die Peroxyprotsäure als oxydirtes nur ungespaltenes Eiweis anzusehen, sei hier nur das Folgende, das später noch weiter ausgeführt werden wird, bemerkt:

1. Die Peroxyprotsäure gibt wie alle Eiweisskörper und die zwischen stehende Oxyprotsulfonsäure noch intensive Biuretreaction;

2. sie enthält noch Schwefel;

3. sie enthält noch die aromatische Gruppe;

4. sie enthält Kohlenstoff und Stickstoff in einem ähnlichen Verhältnisse wie Eiweiss selbst;

5. sie gibt mit kochenden Basen gespalten zum Theil noch die Zersetzungsproducte des Eiweisses zum Theile deren höhere Oxyde.

Hingegen treten im Verhalten der Peroxyprotsäure zu den sogenannten Alkaloid- oder Eiweissreagentien bereits grössere Unterschiede gegenüber intactem Eiweiss auf, denn es findet nur noch Fällung statt:

1. Mit Quecksilberoxydsalzen (Nitrat und Acetat), und

2. mit Millon's Reagens;

aber keine Fällung mehr:

1. Mit Phosphorwolframsäure;

2. mit Jodkaliumquecksilber und Salzsäure;

3. mit Gerbsäure;

4. mit Ferrocyankalium und Essigsäure;

5. mit Jodjodkalium und Essigsäure.

Da auch die Coagulirbarkeit fehlt, so ist von den typischen Reactionen der löslichen Eiweisskörper nur noch die Biuretreaction und die Fällbarkeit durch einige Quecksilberoxydsalze erhalten.

Darstellung und Isolirung der Peroxyprotsäure.

Für die Gewinnung dieser Säure hat sich kein anderer Weg ergeben, als ein Blei- oder Quecksilbersalz zu machen, dieses zu zerlegen, in Barytsalz überzuführen und letzteres, welches immer amorph und pflasterartig war, durch Alkohol fractionirt zu fällen. Ausgangspunkt war entweder Eiweiss direct, oder vorher dargestellte Oxyprotsulfonsäure.

Letztere wurde zu diesem Zwecke in grösserer Menge erzeugt, in kalihältigem Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit wiederholt zugesetzter Menge von Kaliumpermanganat während 2—3—4 Wochen oxydirt. Als Endreaction diente die einerseits immer träger werdende oder völlig versagende Entfärbung, andererseits die Prüfung einer Probe des Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein weisser

flockiger Niederschlag fällt, wenn noch unoxydirte Oxyprotsulfonsäure vorhanden ist. Beide Erkennungsmittel fielen ziemlich zusammen; fand keine deutliche Entfärbung mehr statt, so war auch keine Fällung mehr zu erhalten, oder es zeigten sich erst nach längerem Stehen einige Flocken. Es wurde dann in der ganzen Portion der Rest des Permanganates mit etwas Alkohol beseitigt, der Braunsteinschamm auf grossen Leinwandbeuteln zurückgehalten, die durchgegangene Flüssigkeit durch Papier filtrirt, der Braunstein wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen und die Auszüge zum Hauptfiltrate gegeben, das immer eine völlig klare, wenig gelbliche Flüssigkeit darstellte. Es wurde dann mit Essigsäure neutralisirt und die Peroxyprotsäure als Metallsalz gefällt. Zuerst wurde mit Bleizucker versetzt, so lange ein Niederschlag entstand, dann meist mit Bleiessig und endlich bei einigen Darstellungen noch mit Quecksilberacetat. Mehrmals betrug die zu fällende Flüssigkeit eine solche Quantität, dass Fällung und Decantation in einem schmalen und hohen, etwa 40 Liter fassenden Bottich vorgenommen wurden. Bei der Fällung mit den Bleiacetaten war ein Überschuss zu vermeiden, da die Fällungen im Überschuss löslich waren. Sowohl die Blei- als Quecksilberniederschläge waren flockig, rein weiss und setzten sich gut ab. Im Filtrat von der Quecksilberfällung trat keine deutliche Biuretreaction mehr ein. Die Filtrate davon wurden entfernt. Die einzelnen Fällungen wurden auf Spitzbeuteln aus Filz oder Leinwand gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, zwischen oft gewechseltem Fliesspapier in einer Schraubenpresse so oft und schliesslich so stark ausgepresst, dass sie staubtrocken waren, darauf mit dem gleichen Gewichte Wasser in einer Reibschale zum Brei zerrieben und wie vorher nochmals trocken gepresst. Die Bleiniederschläge wurden dann mit Schwefelsäure, der Quecksilberniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die sauren Filtrate mit Kohlensäure und Ätzbaryt in Barytsalze verwandelt und die concentrirte Lösung derselben mit Alkohol einfach oder fractionirt gefällt, mitunter auch die Fractionirung bei fortlaufenden Analysen (Baryumbestimmungen) wiederholt. Aus mehreren der Barytsalze ist die freie Säure dargestellt und analysirt worden, und wenn auch die Baryumgehalte von Präparaten verschiedener Darstellung verschieden waren, so war

doch die daraus erhaltene Säure fast gleich zusammengesetzt. Die wechselnden Baryumgehalte können darin ihre Ursache haben, dass bei der Vielbasicität bald ein paar Carboxylgruppen mehr, bald ein paar weniger Baryt binden, oder vielleicht auch darin, dass bei der Oxydation mit Permanganat nur in einigen Präparaten (jenen mit den baryumreichen Salzen) das Maximum der möglichen Carboxylgruppen (höchste Oxydation) völlig, in anderern Präparaten aber nicht völlig erreicht worden ist. Thatsächlich waren die Barytsalze aus der Bleizuckerfällung etwas reicher an Baryt als die aus der Bleiessig- oder Quecksilberfällung. Immer aber waren die Barytsalze und die daraus gewonnenen Säuren durch nichts von einander zu unterscheiden, vielmehr zum Verwechseln ähnlich.

Lässt sich also nach dem Gesagten die Möglichkeit auch nicht ausschliessen, dass in den Barytverbindungen der als Peroxyprotsäure bezeichneten Säure zwei oder mehrere nahe stehende Säuren enthalten sind, so kann es sich doch nur um einander äusserlich und constitutionell sehr ähnliche Körper handeln, die vorläufig nicht zu unterscheiden sind und an deren erste Untersuchung bei ihrer Molekülgrösse ein anderer Massstab als bei einfachen Körpern zu legen sein wird. Nennen wir doch höhere Fett- oder Wachssäuren mit einem Namen, welche wahrscheinlich oder sicher Isomere enthalten aber ihr allgemeiner chemischer Charakter ist im Allgemeinen klar. In ähnlichem Falle befindet sich die Peroxyprotsäure, deren Verhältniss zum Eiweiss aus dem Folgenden immerhin erkennbarer werden wird, als das Verhältniss der einzelnen Glieder der „Albuminsynopsis“ zu einander je geworden ist.

Analytische Belege.

I. Versuch.

200 *g* käuflichen trockenen Eiweisses mit 400 *g*. $KMnO_4$ durch acht Tage oxydirt. Das neutralisirte Filtrat vom Braunstein mit ein wenig Bleiacetat versetzt, dieser Niederschlag entfernt, dann mit Bleiacetat ausgefällt (I) und hierauf mit Bleiacetat und Ammoniak (II). Daraus die Barytsalze I und II gemacht, welche schneeweisse zusammenbackende Massen darstellen.

Ihre wässerige Lösung reagirt neutral auf Lakmus und wird von Phenolphtaleïn röthlich gefärbt. Das mit Silbersalpeter gefällte Silbersalz ist in Salpetersäure und Ammoniak aber auch in viel Wasser löslich.

Zur Analyse sind Präparate, wie auch alle folgenden bei 105° getrocknet worden. Ihre Reinheit von jeder Spur Aschebestandtheilen ergibt sich aus der Übereinstimmung der auf nassem Wege und der durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltenen Baryumprocente.

	I	II
Beim Abrauchen	27·37% Ba	28·81% Ba
Durch Fällung	27·35 „	28·91 „ .

II. Versuch.

130 *g* trockener Oxyprotsulfonsäure in 3 *l* Wasser mit 220 *g* Permanganat oxydirt. Dauer zwei Wochen. Fällung mit Bleiessig (I), dann mit Ammoniak (II). Aus beiden Barytsalzen gemacht, das von I wird in zwei Portionen α und β mit Alkohol gefällt.

I		II
Fract. α	Fract. β	
28·77% Ba	27·75% Ba	28·40% Ba.
	27·80 „ .	

III. Versuch.

300 *g* trockenes Eiereiweiss mit 600 *g* $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Das etwa 12 *l* betragende Filtrat vom Manganschlamm wird erst mit Baryumacetat gefällt, der Niederschlag entfernt, darauf mit Bleizucker (I) dann mit Bleiessig (II) ausgefällt. Beide Niederschläge wurden hier noch besonders gereinigt, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte, die freien Säuren mit Bleicarbonat und etwas Bleiessig wieder in Bleisalz überführte. Trockenpressen in der Schraubenpresse, und Barytsalze daraus. Sowohl das Ba-Salz I (aus dem Bleizuckerniederschlage) als das Ba-Salz II aus der Bleiessigfällung

werden mit Alkohol in je drei Portionen gefällt. Also I α, β, γ und II α, β, γ. Dabei erscheinen die Fractionen α und β mehr zähe pflasterartig, die Fractionen γ, die schon aus einer alkoholreichen Flüssigkeit ausfallen, flockig.

I. Die Barytsalze der Bleizuckerfällung.

α	β	γ
26·36% Ba	25·51% Ba	24·34% Ba
	25·39 „ .	

Nach Vereinigung der restirenden drei Fractionen wird mit wenig Bleiacetat versetzt, dieser Niederschlag entfernt, das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, trocken gepresst, in Barytsalz übergeführt und wieder mit Alkohol in drei Portionen fractionirt gefällt:

I $\alpha\alpha$	I $\beta\beta$	I $\gamma\gamma$
25·14% Ba	24·53% Ba	23·47% Ba.

Diese drei Portionen neuerdings gelöst, so wie vorher behandelt und in Barytsalz zurückgeführt, gaben nun die folgenden zwei Fractionen:

I $\alpha\alpha\alpha$	I $\beta\beta\beta$
24·94% Ba	24·77% Ba.

II. Die Barytsalze der Bleiessigfällung.

Die drei Alkoholfractionen dieses Barytsalzes waren viel gleichförmiger zusammengesetzt und wurden vollständiger analysirt.

	Fract. α	Fract. β	Fract. γ
Baryum	23·76%	23·84%	23·14%
Kohlenstoff....	34·60	34·80	35·02
Wasserstoff ...	4·98	4·85	5·05
Stickstoff	9·24	9·34	9·35.

Daraus im Mittel für das ganze Barytsalz der Bleiessigfällung:

Baryum	23·58%	
Kohlenstoff	34·80	
Wasserstoff	4·96	
Stickstoff	9·31	
S und O	27·35	(aus der Differenz).

IV. Versuch.

Die aus 1·5 *kg* trockenem Eiweiss gewonnene Oxyprotsulfonsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat oxydirt. Dauer circa vier Wochen. Das neutralisirte Filtrat wird mit Bleiacetat, darauf mit essigsaurem Quecksilberoxyd ausgefällt und beide Fällungen nach vorgängiger Reinigung wie bei III in Barytsalze übergeführt, aber mit Alkohol nicht fractionirt, sondern in je einer Portion ausgefällt.

A. Barytsalz und Säure aus der Bleiacetatfällung.

Dieses Barytsalz wurde theils direct analysirt (*a*), theils nachdem es nochmals aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol ausgefüllt worden ist (*b*).

	a	*b*
Baryum	26·78%	26·22%
Stickstoff	—	8·49
Schwefel	0·97	0·98

Von diesen Schwefelbestimmungen ist die (sub *a*) so ausgeführt worden, dass das Barytsalz mit concentrirter Säure und chlorsaurem Kali mehrmals abgeraucht, dann mit einem Gemisch von Soda und chlorsaurem Kali in der Platinschale geschmolzen, mit Salzsäure ausgelaugt und der zurückbleibende schwefelsaure Baryt abfiltrirt wurde.

Die zweite Schwefelbestimmung (sub *b*) in der Art, dass die Substanz mit schwefelsäurefreiem Ätzkali und Salpeter in der Silberschale geschmolzen, die Schmelze angesäuert und der hinterbliebene schwefelsaure Baryt abfiltrirt wurde; bei dieser

Analyse wurde dann im Filtrate mit Schwefelsäure der übrige Baryt gefällt, wodurch man das Verhältniss von S : Ba erhielt. Die Detailzahlen sind folgende:

2·151 *g* Baryumsalz gaben beim Schmelzen 0·1535 *g* $BaSO_4$ = 0·0211 *g* S = 0·98% S. Das Filtrat lieferte noch 0·8025 *g* $BaSO_4$ = 0·4719 *g* Ba = 21·94% Ba. Da 0·1535 *g* $BaSO_4$ = 0·094 *g* Ba = 4·20%, so verhält sich das Ba des ersten Baryumsulfates zu dem des zweiten wie 4·19 : 21·94 oder wie 1 : 5·2.

Aus diesem Barumsalz wurde auch die freie Säure dargestellt, zu welchem Zwecke 20 *g* mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure zerlegt, die erhaltene Säurerlösung bei gelinder Wärme zulezt im Vacuum verdunstet wurde. Es hinterblieb ein klarer Syrup, der keine Spur einer Krystallisation zeigte, und in zwei Fractionen, zuerst mit starkem Alkohol, dann mit einem Gemenge von Alkohol und Äther gefällt wurde. Beide Fractionen der erhaltenen freien Peroxyprotsäure wurden über Schwefelsäure in der Pumpe getrocknet und stellten weisse, lockere, zerreibliche Pulver dar. Sie waren leicht und klar in Wasser löslich, reagirten intensiv sauer, waren völlig frei von Schwefelsäure.

Analysen der freien Säure.

	Fract. 1		Mittel	Fract. 2
Kohlenstoff	45·88%	46·43%	46·16%	46·99%
Wasserstoff	6·46	6·25	6·35	6·69
Stickstoff	13·14	—	—	13·19

B. Barytsalz und Säure der Quecksilberfällung.

Die ganze Quecksilberfällung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und daraus das Barytsalz gemacht.

			Mittel
Baryum	25·08%	24·25%	25·41%	24·91%
Stickstoff	9·41 (Dumas)			
Schwefel	1·07			

Aus 40 *g* Barytsalz, die genau mit Schwefelsäure zerlegt worden sind, ist, wie vorhin angegeben, die freie Säure dieser Fraction gemacht worden. Klares, kaum gebliches, rissig eintrocknendes Gummi. Mit absolutem Alkohol fällbar; weisses Pulver.

Kohlenstoff....45·04%
Wasserstoff ... 6·29
Stickstoff .....13·33 .

V. Versuch.

Circa 4 *kg* trockenes Eiweiss wurden auf Oxyprotsulfonsäure verarbeitet, diese in drei Partien in grossen Flaschen mittelst Kali gelöst und mit Permanganat weiter oxydirt. Dauer über drei Wochen. Das mitsammt den Waschwässern des Manganschlammes etwa 40 *l* betragende Filtrat in einem Holzbottich nacheinander ausgefällt

1. mit Bleizucker,
2. mit Beiessig,
3. mit essigsaurem Quecksilberoxyd.

Die Niederschläge mit Schwefelsäure eventuell mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säuren in Barytsalze übergeführt und in je einer Portion mit Alkohol gefällt. Der dritte Niederschlag war der mächtigste, der zweite der kleinste.

Sämmtliche Barytsalze wurden vollständig analysirt und in allen auch der Schwefel bestimmt. Die Substanzen immer bei 105—110° getrocknet. Der Baryumgehalt ist theils durch Abrauchen, theils durch Fällung mit Schwefelsäure und theils durch Fällung mit Soda und Überführung in $BaSO_4$ ausgeführt worden. Die Schwefelbestimmungen mit [1]) sind durch Schmelzen des Barytsalzes mit Ätzkali und Salpeter und Extraction mit Salzsäure erhalten worden, die mit [2]) in der Weise, dass im Barytsalz mit Soda das Baryum gefällt, das Filtrat in der Silberschale zum Brei ein gedampft, mit Ätzkali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure wiederholt abgeraucht und deren Lösung dann mit Chlorbaryum gefällt wurde Die Stickstoffbestimmungen nach Dumas.

	A. Barytsalz der Bleizuckerfällung	*B.* Barytsalz der Bleiessigfällung	*C.* Barytsalz der Quecksilberfällung
Baryum %	33·51 abgeraucht 33·00 gefällt 32·77 } mit 32·96 } Soda	33·06 abgeraucht 32·97 gefällt 32·91 } mit 32·22 } Soda	29·67 abgeraucht 29·51 gefällt 29·48 } mit 29·39 } Soda
Kohlenstoff %	29·56 29·56	29·73 29·56	30·34 30·26
Wasserstoff %	3·71 4·10	3·86 3·82	3·90 4·00
Stickstoff %	7·18 7·71 6·70 6·81	7·27 7·42 7·30	8·54 8·34
Schwefel %	0·62 [1]) 0·85 [2]) 0·71 0·74 [1]) 0·60 [2])	0·76 [1]) 0·96 [2]) 0·90 0·83 [2]) 0·72 [2])	0·88 [1]) 0·77 0·79 [2])

Mittelzahlen daraus:

	Ba-Salz *A*	*B*	*C*
Baryum	33·06%	32·79%	29·51%
Kohlenstoff....	29·56	29·65	30·30
Wasserstoff ...	3·90	3·84	3·95
Stickstoff	7·10	7·33	8·43
Schwefel.....	0·70	0·80	0·81 .

Aus diesen Zahlen ergibt sich das wichtige Resultat, dass die bei der intensiven Eiweissoxydation entstandene, in mehreren Fractionen gefällte Säure, entweder eine einheitliche Säure ist, oder doch ein Gemenge von einander höchst ähnlichen Körpern, die dermalen nicht zu trennen sind, und die man bei ihrem übereinstimmenden Verhalten mit dem Namen Peroxyprotsäure zu bezeichnen wohl berechtigt ist. Die Fractionen *A* und *B*

sind fast gleich zusammengesetzt. Was bei der Fraction *C* verschieden ist, das ist nur der Baryumgehalt, während C, H und N auch bei dieser Fraction in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen wie bei den zwei ersten Fractionen; der organische Complex ist also auch hier wenig verschieden. Wie man den geänderten Baryumgehalt hier erklären muss, ist schon früher erwähnt worden. Was am deutlichsten die Übereinstimmung der organischen Complexe in den einzelnen Fractionen, so wie den nahen, eine tiefergehende Spaltung ausschliessenden Zusammenhang mit dem ursprünglichen Eiweiss darthut, ist der noch vorhandene, durch alle Fractionen constant bleibende Schwefelgehalt.

Die freien Säuren der drei Baryumsalze.

Aus grösseren Partien aller drei Barytsalze wurden die freien Säuren dargestellt. Da es sich in ihnen namentlich auch um die Bestimmung des Schwefels handelte, wurden sie nicht, wie es einfacher gewesen wäre, mit Schwefelsäure zerlegt, sondern es wurden *A* und *B* durch Fällung mit Bleizucker in die Bleisalze, *C* durch Fällung mit Quecksilberacetat in ein Quecksilbersalz übergeführt, alle drei mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Säurelösungen bei gelinder Wärme und im Vacuum eingeengt. Es hinterblieben wieder, wie bei den früheren Darstellungen, klare, fast farblose, völlig amorph und gummiartig eintrocknende Syrupe. Davon waren *A* und *B* in mässig starkem Alkohol löslich, *C* gibt damit einige Flocken, die entfernt werden, worauf man die alkoholischen Lösungen wieder verdunstet. Äther fällt die alkoholischen Lösungen.

Die erhaltenen Säurepräparate reagirten intensiv sauer und zerlegten Carbonate unter Aufbrausen. Sie enthielten nur Spuren von Asche, die bei den im Schiffchen gemachten Verbrennungen zurückgewogen und in Abzug gebracht wurden. Sie waren etwas hygroskopisch. Wie schon erwähnt, versagen an ihnen die Eiweissreagentien mit Ausnahme von Quecksilberoxydsalzen (Millon's Reagens) und nur die Biuretreaction tritt noch mit schöner Intensität ein; diese Reaction bleibt also am längsten erhalten.

Analysen der freien Säuren.

	A aus Bleizucker-fällung	*B* Bleiessigfällung	*C* Quecksilber-fällung
C	46·81	46·69	45·69
H	6·64	6·20	6·44
N[1]	10·65	10·68	12·49
S[1]	0·92	1·00	0·96
O	35·28	35·73	34·40.

An den freien Säuren ist in mehreren Versuchen die Sättigungscapacität durch Titriren mit Lauge festzustellen versucht worden. Es wird viel Natron gebunden, aber die Endreaction ist namentlich bei Anwendung von Lakmus sehr undeutlich, etwas besser bei Phenolphtaleïn. Einmal beobachtet, ist dies wohl begreiflich bei der Vielbasicität dieser Säuren; kann man ja doch die dreibasische Phosphorsäure nicht mehr direct titriren und um wie viel weniger wird dies hier möglich sein können, es ist vielmehr als selbstverständlich zu erwarten, dass allmählig und bevor in alle Carboxylgruppen Alkalimetall eingetreten ist, alkalische Reaction auftreten wird. Daher ist eine Äquivalenz des verbrauchten Natrons mit dem Baryt der Baryumsalze nicht zu erwarten.

Aus den eben mitgetheilten Procentzahlen und aus den früher bei Versuchsreihe IV ausgeführten, welche untereinander mindestens so gut übereinstimmen als die besten Zahlen der eigentlichen Eiweisskörper untereinander, kommt man zu folgenden Mittelzahlen für die Peroxyprotsäure:

C	46·22%
H	6·43
N	12·30
S	0·96
O	34·09 .

[1] N nach Dumas; S durch Schmelzen mit Kali und Salpeter.

Diese Zahlen des höchsten Oxydationsproductes des Eiweisses mit denen des intermediären Körpers, der Oxyprotsulfonsäure und denen des Eiweisses selbst zusammengestellt, geben folgende Reihe:

	Eiweiss	Oxyprotsulfonsäure	Peroxyprotsäure
C	52·98%	51·21%	46·22%
H	7·09	6·89	6·43
N	15·70	14·59	12·30
S	1·82	1·77	0·96
O	22·41	25·54	34·09 .

Dabei fällt vor Allem der hohe Sauerstoffgehalt der neuen Säure auf, während die anderen Elemente in einem sehr ähnlichen Verhältnisse in allen drei Körpern sich befinden, so dass daraus allein die Natur der neuen Säure als höchst oxydirtes ungespaltenes Eiweiss wahrscheinlich wird. Eine Ausnahme macht nur der Schwefel; während in der Oxyprotsulfonsäure um ein paar Hundertelprocente weniger S als im Eiweiss enthalten sind, oder so viel als sein Gehalt durch den Eintritt von drei Procent Sauerstoff herabgedrückt werden muss, ist in der Peroxyprotsäure nur mehr etwa halb so viel Schwefel enthalten. Eine Erklärung für diesen halb so grossen, durch alle Fractionen aber gleich bleibenden Schwefelgehalt kann man nur darin finden, dass im Eiweiss zwei Atome Schwefel enthalten sind, und dass das eine davon bei der intensiven Oxydation herausgelöst worden ist. Damit stimmen neuere Erfahrungen überein. Während man früher gerne 1 Atom S im Eiweisscomplex angenommen hat, als den überhaupt denkbar einfachsten Fall, haben die unter Bunge's Leitung ausgeführten Analysen des Hämoglobins von Zinoffsky[1] gezeigt, dass darin auf ein Atom Eisen genau zwei Atome Schwefel enthalten sind. Diese Bestimmungen müssen nach der Sorgfalt, mit der sie ausgeführt worden sind, uns heute als die genauesten erscheinen, die vom Hämoglobin gemacht worden sind, und weil das Hämoglobin krystallisirt, während andere Eiweisskörper dies nicht

[1] Inaug. Dissert. Dorpat, W. Just, 1885 und Jahresbericht für Thierchemie 15. 131.

thun, so ist für den im Hämoglobin enthaltenen Eiweisskörper ein Gehalt von zwei Atomen Schwefel nachgewiesen.

Auch in Kupfereiweissverbindungen, welche E. Harnak [1] analysirt hat, kommen auf ein Atom Kupfer zwei Atome Schwefel. Endlich ist es eine ältere Erfahrung, dass das Eiweiss bei der Einwirkung heisser Alkalien nur einen Theil des Schwefels als Sulfid abspaltet, einen anderen als Sulfat.

Damit ist die Zusammensetzung der Peroxyprotsäure, hinsichtlich ihres kleineren (halb so grossen) Schwefelgehaltes gut in Einklang zu bringen und sie kann als weiterer Beweis dafür gelten, dass im Eiweiss mindestens zwei Atome Schwefel stecken. In welcher Gestalt der noch vorhandene Schwefel in der Peroxyprotsäure enthalten ist, ergibt sich aus den später zu beschreibenden Spaltungsversuchen mit überschüssigem Baryt, wobei er als schwefligsaurer Baryt auftritt.

Wie sich der Sauerstoffgehalt zum Schwefel vermehrt hat, zeigt folgendes atomistische Verhältniss:

Im Eiweiss kommen	auf	1	Atom	S	24·6	Atome	O
in der Oxyprotsulfonsäure	„	1	„	„	28·8	„	„
„ „ Peroxyprotsäure	„	1	„	„	71·0	„	„.

Der neue eingetretene Sauerstoff kann entweder in Form von Hydroxyl- oder von Carboxylgruppen enthalten sein. Zwei Argumente sprechen für letzteres; nach später mitzutheilenden Versuchen ist nämlich die Peroxyprotsäure höchst empfindlich gegen stärkere Basen, unter deren Einflusse in der Wärme sie enorme Mengen Oxalsäure abspaltet. Zweitens ist die Peroxyprotsäure eine sehr starke, viel Basis bindende Säure. Die saure Reaction eines Körpers, der voraussichtlich ein paar hundert Atome Kohlenstoff enthält, kann aber nur durch eine ebenfalls sehr grosse Anzahl säurebildender Gruppen erklärt werden, ein Fall, der, wie ich wiederholt betonen möchte, auch den schwankenden Baryumgehalt bei Präparaten verschiedener Darstellung bei ziemlich gleicher Zusammensetzung des organischen Restes dadurch erklärt, dass bald etliche Carboxylgruppen mehr, bald etliche weniger zu Salzbildung verwendet werden.

---

[1] Jahresber. f. Thierchemie 11. 20.

Eine beiläufige Vorstellung über die relative Zahl der Carboxylgruppen in der Peroxyprotsäure lässt sich gewinnen, wenn man an den vorhin analysirten barytreichsten Salzen das Verhältniss von Baryum zu Schwefel in Betracht zieht. Es kommen in dem Barytsalz aus der Bleizuckerfällung (mit 33·06% Baryum) auf 1 Atom Schwefel 11 Atome Baryum, in dem Barytsalz aus der Bleiessigfällung (mit 32·79% Baryum) auf 1 Atom Schwefel 10 Atome Baryum. Folglich treffen auf 1 Atom Schwefel 22, respective 20 Carboxylgruppen.

Von den Eigenschaften der Peroxyprotsäure ist nur noch zu erwähnen, dass sie in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist, in schwächerem Alkohol ebenfalls, und dass sie aus der alkoholischen Lösung durch Äther flockig weiss gefällt wird. Beim Erhitzen schmilzt sie unter gleichzeitiger Braunfärbung und weiterer Zersetzung und Bildung von stechendsauren und nach verbranntem Eiweiss riechenden Dämpfen.

Spaltung der Peroxyprotsäure mit Ätzbaryt.

Es ist schon kurz angedeutet worden, dass die Peroxyprotsäure sehr empfindlich gegen stärkere Basen ist; wird ihr Barytsalz mit überschüssigem Ätzbaryt am Wasserbade oder auch nur in ganz gelinder Wärme digerirt, so entwickelt sich viel Ammoniak und es scheidet sich in grosser Menge Baryumoxalat als Krystallmehl ab. Nach etwa achtstündigem mässigen Erhitzen ist die Einwirkung sogut wie zu Ende, denn filtrirt man jetzt vom Oxalat ab und digerirt mit neuen Mengen Ätzbaryt, so scheidet sich nichts, oder nur eine unbedeutende Menge weiteren Oxalates ab.

Die Quantität der Oxalsäure ist höchst auffallend, so wie auch die Leichtigkeit mit der die Abspaltung sich vollzieht. Ein paar Mal wurde das Oxalat gewogen. So erhielt man aus 235 *g* peroxyprotsaurem Baryt nach eintägigem Digeriren am Wasserbade mit dem gleichen Gewichte Ätzbaryts 121·5 *g* Baryumoxalat oder circa 51 Procent des ursprünglichen Salzes. Daraus rechnen sich für 100 *g* freie Peroxyprotsäure 24 Procent freier Oxalsäure. In ihr sind die vielen Carboxylgruppen zu finden, die die Peroxyprotsäure so vielbasisch machen. Es ist

bekannt, dass auch die Oxyprotsulfonsäure [1] so wie das Eiweiss selbst bei Basenwirkung Oxalsäure liefern, aber dies geschieht erst bei stärkerer Basenwirkung, was ich für die Oxyprotsulfonsäure speciell angegeben habe. Schützenberger erhielt aus Hühnereiweiss mit Barythydrat bei einfachem Kochen nur eine Spur Oxalsäure, beim Erhitzen auf 100° durch 12 Stunden 1·4 Procent Oxalsäure. Die so leicht und massenhaft aus der Peroxyprotsäure sich abtrennende Oxalsäure hat also jedenfalls als Spaltungsproduct eine andere Bedeutung und entspricht den durch die vorgängige Oxydation gebildeten Carboxylgruppen.

Zugleich mit der Oxalsäure spaltet sich auch der Schwefel ab, der als Baryumsulfit dem Oxalat beigemengt ist.

Mit diesen beiden Körpern und dem entweichenden Ammoniak sind die Spaltungsproducte bei gelinder Barytwirkung erschöpft.

Die vom Baryumoxalat- und Sulfit getrennte Flüssigkeit enthält das Baryumsalz einer leicht löslichen Säure, die den Hauptcomplex des Eiweisses darstellt, keinen Schwefel mehr, aber noch die aromatische Gruppe enthält.

Dieses Barytsalz zeigt jedoch eine Eigenschaft nicht mehr, die der Oxyprotsulfon- und der Peroxyprotsäure noch zukommen: es gibt keine eigentliche Biuretreaction mehr. Dafür ist es ausgezeichnet durch eine andere intensive und schöne Reaction. Es färbt sich mit etwas Kupferacetat, versetzt dunkelblau wie Indigolösung, und ebenso löst die daraus abgeschiedene freie Säure Kupferoxyd mit der gleichen Farbe.

Man kann das mit einem winzigen Quantum Peroxyprotsäure zeigen; während das Barytsalz der letzteren Kupferacetat nicht blau färbt, sondern damit eine grünlich flockige Fällung gibt, tritt nach dem Erhitzen mit Baryt und Entfernung des überschüssigen Baryts mit demselben Reagens keine Fällung, aber dafür die blaue Färbung auf.

Die Säure mit der blauen Kupfereaction gab leider weder mit Kupfer noch einer anderen versuchten Base krystallisirbare Salze; ich habe mich desshalb mit ihr nicht weiter beschäftiget, sondern die Barytwirkung bei höherer Temperatur

[1] Meine erste Abhandlung, l. c. S. 189.

weiter geführt, wobei dann völlige Spaltung in zum Theil bekannte, zum Theil neue krystallisirbare Zersetzungsproducte eintritt, unter denen die typischen Eiweissbruchstücke wieder zu finden sind.

Die weiter geführte Spaltung schliesst sich an die gleichartige von mir früher an der Oxyprotsulfonsäure studirte Zersetzung.

Es sind zwei Spaltungsversuche mit peroxyprotsaurem Baryum angestellt worden, und obwohl beide etwas verschieden von einander ausgeführt worden sind, so wurden bei beiden doch dieselben Producte erhalten. Sie sollen hier nacheinander, der erste ausführlicher besprochen werden.

1. Spaltungsversuch.

Ausgangsmaterial waren 235 *g* der vereinigten Barytsalze von Versuch V, welche mit dem gleichen Gewicht an Barythydrat und Wasser einen Tag lang am Wasserbade erwärmt und nach Entfernung des oxalsauren Baryums durch zwei weitere Tage unter Ersatz des verdampfenden Wassers in einer Platinschale im Kochen erhalten wurden.

Nachdem mittelst Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt worden war, wurde das Filtrat eingeengt und zur Krystallisation hingestellt. Nach ein paar Tagen erscheint die Flüssigkeit trübe und man sieht unter dem Mikroskop kleine Kugeln oder Tröpfchen, die sich noch eine Zeit lang vermehren, worauf mikroskopisch feine Nädelchen und Nadelaggregate auftreten, die sich sichtlich aus den Tröpfchen bilden und nach circa einer Woche sind alle Tröpfchen verschwunden und das Ganze ist in einen dünnen, noch flüssigen Brei von feinen Nadeln und Sternen verwandelt, ohne eine andere mikroskopisch sichtbare Beimengung.

Diese Ausscheidung, welche ein Barytsalz ist, wird auf einem Filter aus feiner Leinwand abgesaugt. Ihre Untersuchung folgt später unter „Barytsalz *A*“; es wog im rohen Zustande 7·5 *g*.

Nachdem sich gezeigt hat, dass aus der Mutterlauge von *A* auch in der Kälte nichts mehr sich ausscheidet, wurde die ganze Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau vom Baryt befreit, die stark saure Lösung während mehrerer Tage abwechselnd unter der

Luftpumpe und bei Temperaturen von 30—50° eingeengt und zur Krystallisation über Schwefelsäure in die Winterkälte gestellt. Nach acht Tagen war eine reichliche Menge einer organischen Säure abgeschieden, die mit der Wasserpumpe abgesaugt im rohen, etwas bräunlichen Zustande 18 *g* wog. Ihre Untersuchung folgt später unter: „*B*, Hauptkrystallisation."

Die dicke, von *B* abgesaugte nichts krystallinischer mehr abscheidende Mutterlauge wird neuerdings nun in eisernen Röhren mit überschüssigem Ätzbaryt durch 10—12 Stunden auf circa 130—140° erhitzt.

Die lehmartige aus den Röhren genommene Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak und wird destillirt; im Destillat findet sich ausser Ammoniak nur eine Spur durch die Fichtenholzreaction nachweisbaren Pyrrols.

Der Destillationsrückstand, trübe durch etwas Baryumcarbonat und Baryumsulfit, wird mit Kohlensäure behandelt und eingeengt, worauf sich eine warzigkrystallinische im abgesaugten und trockenen Zustande 7 *g* wiegende Substanz ausscheidet, die sub *C* näher betrachtet werden wird.

Die von *C* abgesaugte Mutterlauge endlich wird wieder mit Schwefelsäure von Baryt befreit; in ihr bildet sich beim Einengen langsam ein krystallinisches Magma (*D*), worauf noch ein bräunlicher saurer Syrup (*E*) hinterbleibt, der mit dem Extracte der Presspapiere von *D* vereiniget wird.

Barytsalz A.

(Isoglycerinsaures Baryum.)

Es ist in kaltem Wasser langsam, in heissem viel leichter löslich und gibt nach zwei- oder dreimaligem Umkrystallisiren blendend weisse, grosse, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehende Kugelaggregate oder Wawellitformen. Niemals bilden sich isolirte Nadeln. Die Krystallisationsfähigkeit ist so gross, dass schon aus wenig Flüssigkeit beim Verdunsten erbsengrosse, lockergefügte Nadelaggregate herauswachen. Abgepresst zwischen Papier erscheint das Salz seidenglänzend, caffeïnähnlich.

In Alkohol ist es unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung erst milchigweiss, dann unter Bildung von

Nadelgruppen gefällt. An der Luft bleibt es unverändert, über Schwefelsäure im Vacuum verliert es sein Krystallwasser, beim Erhitzen auf 100°, dann nichts mehr. Bei 200° C. geht neuerdings Wasser weg, wobei aber die Substanz völlig weissglänzend und scheinbar unverändert bleibt.

Trotz der einfachen Zusammensetzung und der verlässlichen Reinheit der Substanz ist dieselbe mit keinem bekannten Körper identisch. Ich werde desshalb die Analysen im Detail hier anführen.

1. 0·2969 *g* lufttrocken verloren im Vaccum 0·0403 *g*, dann bei 100°—150° nichts mehr; bei 200° C aber nochmals 0·0212 *g*. Kein Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure hinterblieben 0·1733 *g* Ba SO_4 = 0·1020 *g* Ba.
2. 0·2787 *g* der vorigen nochmals umkrystallisirten Substanz verloren im Vacuum 0·0364 *g*, welche sich bei 100° nur um 0·0008 *g* vermehrten; bei 200—210° gingen neuerdings 0·0251 *g* im Ganzen bei 210° also 0·0623 *g* Wasser weg.
3. 0·3045 *g* im Vacuum und bei 100° getrockneten Salzes geben mit einem Gemenge von Blei und Kaliumchromat verbrannt 0·2340 *g* CO_2 und 0·089 *g* H_2O.
4. Eine bei 100° getrocknete Probe lieferte nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure Barytsulfat, aus dem sich 39·44% Ba rechnen.
5. 0·2570 *g* bei 100° getrocknet und wie bei 3. verbrannt, lieferten 0·1985 *g* CO_2 und 0·0700 *g* H_2O.

Daraus folgt, dass das Barytsalz lufttrocken die Zusammensetzung $C_3H_5baO_4 + 1^1/_2H_2O$, bei 100° oder im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_3H_5baO_4$ und bei 200° getrocknet, die Zusammensetzung $C_3H_3baO_3$ hat, wie folgende Vergleichung mit der Theorie zeigt:

Zusammensetzung lufttrocken.

$C_3H_5baO_4.1^1/_2H_2O$	Berechnet	Gefunden 1	Gefunden 2
Wasser	13·34%	13·57%	13·34%
Baryum	34·13	34·35	34·08

Zusammensetzung der bei 100° getrockneter Substanz.

	a, Berechnet	
C_3	36	20·76%
H_5	5	·89
ba	68·4	39.44
O_4	64	36·91
	173·4	100·00%.

	b, Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	—	—	20·95	—	20·93
H	—	—	3·24	—	3·02
ba	39·75	39·34	—	39·44	— .

Wasserverlust bei 200°.

	Berechnet	Gefunden	
		1	2
$C_3H_3baO_3.2^1/_2H_2O$	22·45%	20·71%	22·35%.

Die Menge des Barytsalzes reichte nicht aus, um auch die freie Säure darzustellen und zu studieren, daher die Vergleichung sich auf die Barytsalze beschränkt.

$C_3H_5baO_4$ wäre glycerinsaures Baryum; aber die davon gemachte Beschreibung stimmt nicht zu dem vorliegenden Salze. Um allen Zweifel auszuschliessen, wurde aus einem von Prof. Linnemann in der hiesigen Sammlung herrührenden, als rein bezeichneten glycerinsaurem Calcium das Baryumsalz zur Vergleichung hergestellt, aber dabei nichts den beschriebenen wawellitartigen Krystallisationen Ähnliches erhalten. Beide Körper unterscheiden sich sehr wesentlich auch dadurch, dass eine alkalische Lösung von Glycerinsäure Kupferoxyd mit blauer Farbe löst, die vorliegende Substanz aber nicht. Endlich krystallisirt das glycerinsaure Baryum ohne Krystallwasser.

Glycerinsaures Baryum ist der analysirte Körper also nicht.

Wenn man die, übrigens unwahrscheinliche Annahme machen will, dass jenes erst bei 200° entweichende Wasser-

molekül auch noch Krystallwasser und nicht aus der Säure selbst abgespaltenes Wasser ist, so wäre das Barytsalz $C_3H_3baO_3$ und die ihm zu Grunde liegende Säure $C_3H_4O_3$.

Säuren von dieser Zusammensetzung werden drei in der Literatur angeführt, die Akrylmilchsäure von Pinner und Bischoff,[1] die Oxyakrylsäure von Melikoff[2] und von Erlenmeyer[3] und endlich die Brenztraubensäure.

Davon ist die letztere leicht auszuschliessen, denn sie gibt gummiartige Salze und diese zerlegen sich beim Kochen mit Ätzbaryt, während die vorliegende Säure gerade unter diesem Einflusse gebildet worden ist. Dann versagen auch die für die Brenztraubensäure angegebenen Reactionen; so gibt meine Säure keine Eisenreaction, wird von salzsaurem Phenylhydrazin weder für sich, noch nach Zusatz von etwas Salzsäure gefällt, erzeugt auch aus ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel und reducirt überhaupt nicht. Brenztraubensäure ist also ausgeschlossen.

Mit der Akrylmilchsäure, von der man fast nichts weiss und kein Salz kennt, ist eine Vergleichung schwerer möglich; doch da sie unter dem Einflusse von kochendem Baryt sich bilden soll, hätte das so beständige und gut krystallisirende Barytsalz unmöglich übersehen werden können.

Auch die dritte Säure, die Oxyakrylsäure (Glycidsäure) von der ich übrigens ein Barytsalz ebenfalls nicht beschrieben finde, kann mit meiner Säure nicht identisch sein; denn von ihr wird angegeben, dass sie beim Erwärmen stechend und erstickend riechenden Dampf entwickle, während mein Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure nichts Riechendes entwickelte und ferner, dass ihr Silbersalz in Wasser lösliche durchsichtige Tafeln gebe, während mein Barytsalz mit Silbersalpeter einen schwer löslichen weissen Niederschlag gab ohne krystallinisches Ansehen. Alle Säuren $C_3H_4O_3$ sind also wohl ausgeschlossen.

Ganz abgesehen von diesen Differenzen, spricht das Verhalten des vorliegenden Barytsalzes überhaupt nicht für die

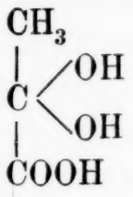
---

[1] Annalen 179. 91.

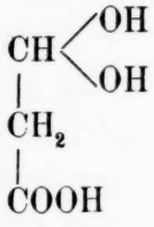
[2] Berich. der berlin. chem. Gesellsch. 13. 273.

[3] Daselbst 13. 458.

wasserärmere Verbindung $C_3H_4O_3$, sondern für die wasserreichere $C_3H_6O_4$, denn es ist, nachdem schon im Vacuum Krystallwasser entwichen ist, viel wahrscheinlicher, dass das dann später erst bei 200° (und nicht darunter) nochmals weggehende Wasser aus der Säure selbst abgespalten wird. Dann muss die Säure $C_3H_6O_4$ und ein Isomeres mit der Glycerinsäure sein. Davon kennt man nur ein Substitutionsproduct, die Isotrichlorglycerinsäure. Nimmt man für die vorliegende Säure die Constitution dieser noch unbekannten Isoglycerinsäure:



oder die einer Homologen der Glyoxylsäure:



an, so würde sich die Abspaltung eines Moleküls Wasser in hoher Temperatur gut erklären.

Indem ich also die Constitution der Säure wegen Mangel genügenden Materials offen lassen muss und sie mit Vorbehalt als Isoglycerinsäure bezeichne, bemerke ich, dass Anlass genommen worden ist, die synthetische Bildung einer solchen Säure zu bewirken, und dass zu diesem Zwecke eine kleine Menge Barytsalz des Vergleiches halber zurückbehalten wurde.

B. Hauptkrystallisation.

(Glutaminsäure.)

Der braune Krystallbrei wird in warmem Wasser gelöst und im Vacuum eingeengt. Die jetzt in Krusten und Körnern erhaltene Krystallisation wird mit Alkohol ausgekocht, wodurch sie völlig weiss wird. Bei wiederholtem Umkrystallisiren erhält man weisse Krusten und Massen, wenn man die heisse Lösung erkalten

lässt, aber grössere, klare, fast demantglänzende Tetraëder, wenn die Verdunstung ganz langsam über Schwefelsäure stattfindet. Durch die unten folgenden Analysen und die Krystallbestimmung ist der Körper als Glutaminsäure erkannt worden.

Herr Friedrich Kohn, Assistent am mineralogischen Institut der deutschen Universität war so freundlich mir folgende Mittheilung über die Krystalle zu machen.

„Die der sphenoidisch-hemiedrischen Abtheilung des rhombischen Systems angehörenden Krystalle haben sämmtlich den tetraëdrischen Habitus der von Ritthausen (Jour. f. prakt. Chemie 107, 232) dargestellten Formen, denen sie vollkommen entsprechen. Beobachtet wurden vorwaltend $o = \varkappa \left\{111\right\} + \frac{P}{2}$, untergeordnet $\omega = \varkappa \left\{1\bar{1}1\right\} - \frac{P}{2}$, $c = \left\{001\right\}\ o\ P$, und $b = \left\{010\right\}$ $\infty P \infty$ und die mit Öbbeke's Angaben (Zeitsch. f. Kryst 10. 265) übereinstimmenden Kantenwinkel:

	Kohn	Öbbeke
$o\ (111) : c\ (001) =$	56° 22′	56° 25′
$o\ (111) : \omega\ (1\bar{1}1) =$	56 29	56 26
$o\ (111) : \omega\ (11\bar{1}) =$	67 13	67 2
$o\ (111) : \omega\ (\bar{1}\bar{1}1) =$	112 49	112 56
$o\ (\bar{1}\bar{1}1) : \omega\ (1\bar{1}1) =$	86 40	86 38 “.

Analysen:

1. 0·2975 *g* gaben 26 cm^3 N bei 21° und 747 *mm*.
2. 0·2785 *g* gaben 0·4135 *g* CO_2 und 0·154 *g* H_2O.
3. 0·2785 *g* gaben 24·3 cm^3 N bei 19·5° und 734 *mm*.

Glutaminsäure	Gefunden 1	2	3
C_5 . . . . . 40·81	—	40·64	—
H_9 . . . . . 6·12	—	6·14	—
N . . . . . 9·53	9·74	—	9·64
O_4 . . . . . 43·54	—	—	—

Die Glutaminsäure ist namentlich als Zersetzungsproduct von pflanzlichem Eiweiss und dann aus Caseïn erhalten

worden. Es ist besonders bemerkenswerth, dass Hlasiwetz die Säure aus dem Caseïn beim Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür (aber nicht mit Schwefelsäure) erhalten hat. Während also das Eiweiss nach vorgängiger intensiver Oxydation Glutaminsäure liefert, entsteht sie aus Caseïn unter dem Einflusse eines starken Reductionsmittels.

C. Die warzige Substanz.

(Leucin, Amidovaleriansäure.)

Wird dreimal aus warmem Wasser umkrystallisirt und abgesetzt. Stellt dann dünne, weiche, fettglänzende und sich fettig anfühlende, weisse Blättchen dar, zum Theil unter dem Mikroskop von rhombischem Umrisse, zum Theile ohne bestimmte Form. Die Substanz schwimmt am Wasser, ohne sich sofort damit zu benetzen, und hat die grösste Ähnlichkeit mit Leucin. Auch das wollige Sublimat und der Geruch treten beim Sublimirversuch ein. Aber eine Stickstoffbestimmung nach Dumas gab:

$$11 \cdot 28\,\%\ \mathrm{N}$$

statt $10 \cdot 69\,\%$ wie es Leucin verlangt. Es wird dessbalb nochmals umkrystallisirt und vollständig analysirt, wobei es in seiner Zusammensetzung völlig unverändert geblieben ist. Man bekam jetzt:

C.....53·23%
H..... 9·40
N ....11·29
O.....26·08 .

Also ist wie in den Amidosäuren $\mathrm{N} : \mathrm{O} = 1 : 2$, aber $\mathrm{C} : \mathrm{H}$ wie $5 \cdot 5 : 12$, d. h. genau zwischen Leucin und Amidovaleriansäure

Leucin berechnet	Mittel beider	Amidovaleriansäure berechnet
C....54·96	53·14	51·28
H.... 9·92	9·62	9·41
N....10·69	11·32	11·96
O....24·43	25·90	27·35.

Eine (die α) Amidovaleriansäure ist von Schützenberger unter den Zersetzungsproducten des Eiweisses mit Baryt und von Schulze und Barbieri in den etiolirten Lupinenkeimen gefunden worden. Eine Verbindung beider ist meines Wissens nicht beschrieben worden; da das Umkrystallisiren die vorliegende Substanz völlig unverändert liess, könnte eine solche vorliegen. Doch ist auch ein Gemenge nach molecularem Verhältnisse nicht auszuschliessen, denn die Amidovaleriansäure gibt auch atlasglänzende Blättchen und verhält sich beim Sublimiren wohl sehr ähnlich dem Leucin.

Die als Magma *D* bezeichnete Substanz gibt beim ersten Umkrystallisiren eine gelatinöse, beim zweiten eine blumenkohlartige, weiche, weissliche Ausscheidung, die sich mikroskopisch als ein Gemenge undeutlicher, sehr feiner Nädelchen und Kugeln darstellt. Sie ist N hältig, sauer, verkohlt unter Bildung übelriechender Dämpfe. Ihre Menge reichte zur Aufhellung ihrer Natur nicht aus.

Die letzte syrupöse Mutterlauge *E* endlich bestand noch aus ein wenig Glutaminsäure, Leucin und einem Rest der mit Kupferoxyd sich dunkelblau färbenden Säure, die sich der Zerspaltung durch Baryt entzogen hat.

2. Spaltungsversuch.

Dieser Versuch wurde ein wenig anders ausgeführt und dabei auch die flüchtigen Säuren gewonnen.

285 *g* Barytsalz der Peroxyprotsäure wurden mit dem halben Gewicht Ätzbaryt erhitzt, das Filtrat vom Baryumoxalat mit weiteren 100 *g*. Barythydrat am Wasserbade unter öfterem Wasserzusatz zum Syrup gebracht.

Mit etwas Wasser verdünnt, setzt der Syrup nach zweitägigem Stehen im Keller Krusten und krystallinischen Brei ab (*A*). Die von *A* abgesaugte Flüssigkeit wird mit CO_2 von noch vorhandenem Ätzbaryt befreit und mit starkem Alkohol gefällt, wobei ein zäher Niederschlag (*B*) ausfällt. Das alkoholische Filtrat gibt eingeengt, eine griesige Ausscheidung *C*, wovon

sich noch eine dicke, in Alkohol lösliche Mutterlauge *D* absaugen lässt.

Ad *A*. Nach Entfernung von etwas Baryumcarbonat- und Oxalat und des Ätzbaryts konnten durch vielfache Krystallisation und Behandlung mit Alkohol daraus zwei Körper isolirt werden. Der eine war das als isoglycerinsaures Baryum angesprochene Salz; ein Theil der vorher angeführten Analysen ist mit Substanz von dieser Darstellung ausgeführt worden. Der andere Körper, der in die alkoholischen Auszüge überging, erwies sich als Leucin.

Ad *B*. Das durch Alkohol gefällte zähe Barytsalz wird mit Schwefelsäure genau zerlegt. Die saure Lösung gibt beim Eingengen weisse, spröde Krusten grösserer Krystalle. Bei wiederholtem sorgfältigen Umkrystallisiren im Vacuum wird die Krystallisation einheitlich und erweist sich als Glutaminsäure.

1. 0·3005 *g* = 0·4465 *g* CO_2 und 0·1695 *g* H_2O.
2. 0·3379 *g* = 29 cm^3 N; 19°; 742 *mm*.
3. 0·3043 *g* = 0·4585 *g* CO_2 und 0·1755 *g* H_2O.

	Glutaminsäure berechnet	Gefunden		
C	40·82	40·53	—	41·08
H	6·12	6·26	—	6·42
O	9·53	—	9·63	—

Die Silberverbindung enthielt 60·12% Ag, während für glutaminsaures Silber sich 59·84% berechnen.

Ad *C*. Bestand hauptsächlich aus Leucin.

Ad *D*. Dieser letzte in Alkohol lösliche Theil wurde mit Schwefelsäure vom Baryt befreit und die Lösung destillirt. Das lange sauer übergehende Destillat mit kohlensaurem Baryt gekocht und eingeengt, gibt kleine Krytalldrusen und darüber einen farblosen Syrup.

Die Krystalldrusen erwiesen sich als benzoësaurer Baryt; sie gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure den Geruch nach Benzoylverbindungen und lieferten für das vacuumtrockene Salz 32·43% Ba (theoretisch 31·61%).

Eine andere kleine Probe des Barytsalzes mit Schwefelsäure zerlegt und destillirt, gab die flachen Nadeln der Benzoësäure mit dem Schmelzpunkt 120°.

Die Mutterlage von benzoësaurem Baryt enthielt viel ameisensaures und nach dem Geruch zu urtheilen, etwas buttersaures Salz.

Im Destillationsrückstand von den flüchtigen Säuren fand sich ein Rest Leucin und etwas der mit Kupferoxyd sich blaufärbenden Säure, die sich der Barytzersetzung entzogen hatte.

Demnach sind folgende Spaltungsproducte bei der Einwirkung von Barythydrat auf Peroxyprotsäure aufgefunden worden:

Ammoniak,
Oxalsäure,
Schweflige Säure,
Isoglycerinsäure,
Pyrrol (Spur),
Glutaminsäure,
Leucin,
Amidovaleriansäure,
Benzoësäure [1]
Ameisensäure.

Bei der Ausführung der in dieser Arbeit vorgekommenen Analysen bin ich schon früher in Graz durch die Herren R. Andreasch und J. Freydl und später hier besonders durch Herrn Carl von Kutschig eifrig unterstützt worden.

---

[1] In meiner ersten Abhandlung habe ich die aromatische Gruppe der Oxyprotsulfonsäure nicht als Benzoësäure austretend gefunden, sondern als Benzol. Dies erklärt sich dadurch, dass, weil die Oxyprotsulfonsäure sich schwerer als wie die Peroxyprotsäure zerlegt, damals fünftägiges Erhitzen im eisernen Rohr und bei viel höherer Temperatur angewandt wurde. Dabei ist die primärgebildete Benzoësäure zerfallen. Die damals gemachten theoretischen Annahmen über die aromatische Eiweissgruppe werden dadurch nicht alterirt.

Über die Einwirkung von Citraconsäure auf die Naphtylamine

von

Th. Morawski und **M. Gläser.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Die wohl charakterisirten Verbindungen, welche Citraconsäure mit Anilin und verschiedenen Substitutionsproducten desselben bildet, liessen vermuthen, dass diese Säure auch mit den Naphtylaminen Verbindungen eingehen werde, deren Untersuchung von Interesse sein dürfte. Wir unterzogen uns daher der Aufgabe, die Einwirkung von Citraconsäure auf α- und β-Naphtylamin zu studiren, umsomehr, als zu hoffen war, dass sich hiebei Naphtile bilden würden, von welcher Art von Verbindungen bisher nur wenige bekannt sind.

Bevor wir uns jedoch der Untersuchung der zu erwartenden Naphtile zuwendeten, bereiteten wir zunächst die Salze der Citraconsäure, um deren wichtigste Eigenschaften festzustellen, und versuchten dann erst die aus diesen Salzen durch Wasseraustritt hervorgehenden Naphtile herzustellen.

Citraconsaure Salze der Naphtylamine.

1. Citraconsaures α-Naphtylamin. Dieses Salz wird erhalten, indem man 1 Molekül α-Naphtylamin und 1 Molekül Citraconsäure in kochendem Benzol auflöst (die Citraconsäure unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, weil sie in reinem Benzol sehr schwer löslich ist), die beiden Lösungen zusammengiesst und der Verdunstung überlässt; hiebei bilden sich farblose, concen-

trisch gruppirte Krystallnadeln, welche auf ein Filter gebracht und mit Äther gewaschen werden. Dem Lichte ausgesetzt verfärben sich die farblosen Krystalle und besitzen dann einen gelbgrünen Stich. Der Schmelzpunkt des citraconsauren α-Naphtylamins liegt bei 99° C.; wird bis auf 100° C. erhitzt, so erfolgt Wasserabspaltung, wobei sich das später zu beschreibende Citracon-α-Naphtil bildet.

Durch Verdunstung der gemischten alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen von α-Naphtylamin und Citraconsäure konnte das Salz nicht erhalten werden. Es entsteht unter diesen Umständen stets ein dunkelbraun gefärbter Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Zur Analyse wurde das citraconsaure α-Naphtylamin über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·2419 *g* Substanz gaben 0·5824 *g* Kohlensäure und 0·1177 *g* Wasser.

II. 0·5465 *g* Substanz gaben 25·6 cm^3 Stickstoff bei 729·3 *mm* Barometerstand und 13·5° C. (Der Stickstoff wurde hier, sowie bei sämmtlichen folgenden Bestimmungen im Zulkowsky'schen Apparate gemessen.)

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_6O_4.C_{10}H_7NH_2$
	I	II	
C	65·66%	—	65·93%
H	5·41	—	5·49
N	—	5·37%	5·13

2. Citraconsaures β-Naphtylamin bildet sich, wenn Citraconsäure und β-Naphtylamin in den einem Moleküle entsprechenden Mengen in kochendem Alkohol gelöst werden und die vermischten Lösungen bei niedriger Temperatur verdunsten. Das auskrystallisirende citraconsaure β-Naphtylamin wird durch Umkrystallisiren aus Aceton in glänzenden honiggelben Nadeln erhalten, welche bei 173—174° C. unter gleichzeitiger Wasserabspaltung schmelzen.

Auch wenn man Citraconsäure und β-Naphtylamin in dem oben angegebenen Gewichtsverhältnisse mit Wasser kocht, so entsteht citraconsaures β-Naphtylamin, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton rein erhalten werden kann.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferte die folgenden Daten:

I. 0·2778 *g* Substanz gaben 0·6701 *g* Kohlensäure und 0·1382 *g* Wasser.

II. 0·6692 *g* Substanz gaben 30·6 cm^3 Stickstoff bei 723 *mm* Druck und 13° C. Temperatur.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_6O_4.C_{10}H_7NH_2$
	I	II	
C....	65·79%	—	65·93%
H....	5·53	—	5·49
N....	—	5·21%	5·13

Citraconnaphtile.

Die Citraconnaphtile können aus den citraconsauren Salzen hergestellt werden, indem man diese bis auf jene Temperatur erhitzt, bei welcher Wasserabspaltung erfolgt. Ein Molekül des citraconsauren Salzes gibt 2 Moleküle Wasser ab, welcher chemische Process durch folgende Gleichung zum Ausdrucke gebracht werden kann:

$$C_5H_6O_4.C_{10}H_7NH_2 = C_5H_4O_2.N.C_{10}H_7 + 2H_2O.$$

Selbstverständlich kann die Darstellung dieser Verbindungen dadurch wesentlich vereinfacht werden, dass man auf die Entstehung des citraconsauren Salzes als Zwischenproduct keinen Werth legt und die Einwirkung der Citraconsäure auf die Naphtylamine unter solchen Umständen erfolgen lässt, dass sofort Wasseraustritt stattfindet.

1. Citracon-α-Naphtil. Citraconsäure und α-Naphtylamin (1 Molekül : 1 Molekül) werden mit der circa 20fachen Menge Wasser am Wasserbade erwärmt; es bildet sich bald ein gelbes schweres Öl, das nach $^1/_2$- bis $^3/_4$stündigem Erhitzen erstarrt. Der Kuchen wird zerdrückt und mit Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser sauer reagirt; der gewaschene Körper wird, nachdem er lufttrocken geworden, mit Äther gewaschen, um das überschüssige Naphtylamin zu entfernen, worauf schliesslich aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wird.

Zweckmässiger erhält man das Citracon-α-Naphtil durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül Citraconsäure mit 1 Molekül α-Naphtylamin. Die Temperatur ist hiebei von keinem grossen Einflusse; doch ist die Ausbeute am besten und die Reinigung des erhaltenen Körpers am leichtesten, wenn man circa $^1/_2$ Stunde auf 140—150° C. im Paraffinbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer durchsichtigen gelbbraunen Masse, welche in Alkohol gelöst wird. Die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle braucht man blos ein- oder zweimal noch aus Alkohol umzukrystallisiren, um das Citracon-α-Naphtil ganz rein zu erhalten. In der beschriebenen Weise vorgegangen resultirten aus 16 *g* Citraconsäure und 17·6 *g* α-Naphtylamin 20·2 *g* reines Citracon-α-Naphtil, was 69·3% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Das Citracon-α-Naphtil krystallisirt aus Alkohol in gelben Krystallblättchen, welche bei 142—143° C. schmelzen und über 360° C. unter spurenweiser Zersetzung sieden; es ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig löslich, hingegen selbst in concentrirter Salzsäure unlöslich. Auch concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Citracon-α-Naphtil auf, beim Verdünnen mit Wasser fällt dasselbe aber unverändert wieder aus; wird die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zerfällt das Citracon-α-Naphtil, wobei sich Naphtionsäure bildet.

Die Löslichkeit in kochendem Alkohol ist ziemlich gross, in kaltem Alkohol jedoch klein. 18·130 *g* der kochend heissen Lösung (Alkohol von 93·4 Vol.% = 90·25 Gew.%) hinterliessen nach dem Verdampfen des Alkohols 1·872 *g* Substanz; 100 Theile Alkohol von 90·25 Gew.% lösen bei Kochhitze 11·51 Theile Substanz, oder 1 Theil Substanz benöthigt zur Lösung 8·69 Theile kochenden Alkohol von der angegebenen Stärke. In 16·499 *g* Lösung von 25° C. waren 0·112 *g* Substanz enthalten; daher lösen 100 Theile Alkohol von 90·25 Gew.% bei 25° C. 0·68 Theile Substanz, oder 1 Theil der Substanz braucht 146·3 Theile Alkohol der angegebenen Stärke zur Lösung bei 25° C.

In besonders schönen, messbaren Krystallen wird das Citracon-α-Naphtil erhalten, wenn eine Lösung desselben in einem Gemisch von 1 Theil Eisessig und 2 Theilen Aceton bei

niederer Temperatur verdunstet. Herr Prof. Dr. K. Vrba hatte die Güte, diese Verbindung krystallographisch zu untersuchen. Er theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Die kleinen, selten über 2 *mm* hohen, 1 *mm* breiten, 0·5 *mm* dicken, honniggelben Kryställchen sind entweder nach dem Brachypinakoid tafelig (Fig. 1) oder, meist die ganz kleinen, von pyramidaler Ausbildung (Fig. 2). An ersterem Typus sind die Prismenflächen stark gewölbt, zur Messung nicht geeignet, alle anderen Flächen reflectiren ziemlich gut. Übereinstimmend mit der morphologischen Ausbildung erweisen sich die Krystalle im Stauroskop als rhombisch. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet."

Fig. 1.

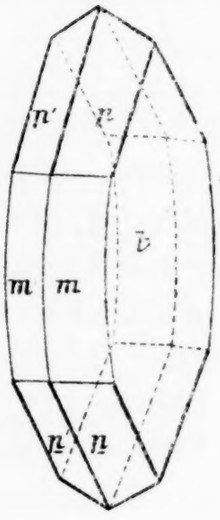
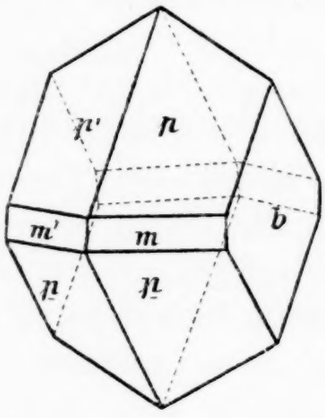


Fig. 2.



Rhombisch: $\ddot{a} : \bar{b} : c = 0{\cdot}8145 : 1 : 0{\cdot}6211$.

Beobachtete Formen: $p\ (111) = P$; $b\ (010) = \infty P\breve{\infty}$; $m\ (110) = \infty P$.

		Gemessen (Mittel)	Berechnet
$p\ 111 : p'$	$1\bar{1}1$	*52°34′	—
$: p'''$	$\bar{1}11$	*65 52	—
$: \underline{p}$	$11\bar{1}$	90 31	90°58′
$: \bar{m}$	110	45 30	45 29
$: b$	010	63 37	63 43
$m\ 110 : m'$	$1\bar{1}0$	77 52	78 20
$: b$	010	51 2	50 50

Zur Analyse wurde das Citracon-α-Naphtil bei 100° C. getrocknet.

I. 0·3646 *g* Substanz gaben 1·0136 *g* Kohlensäure und 0·1547 *g* Wasser.

II. 0·2578 *g* Substanz gaben 0·7164 *g* Kohlensäure und 0·1105 *g* Wasser.

III. Aus 0·5526 *g* Substanz wurden bei 16° C. und 722·1 *mm* Druck 30·4 cm^3 Stickstoff erhalten.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_4O_2 . N . C_{10}H_7$
	I	II	III	
C...	75·82%	75·79%	—	75·95%
H...	4·71	4·76	—	4·64
N...	—	—	6·19%	5·91

2. Citracon-β-Naphtil. Dasselbe kann nicht wie die α-Verbindung dadurch erhalten werden, dass man Citraconsäure und β-Naphtylamin im Verhältnisse von 1 Molekül zu 1 Molekül in Wasser bis 100° C. erwärmt. Wie früher schon erwähnt, bildet sich unter diesen Umständen citraconsaures β-Naphtylamin, welches erst bei 174° C. Wasser abspaltet. Man stellt daher das Citracon-β-Naphtil durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül Citraconsäure mit 1 Molekül β-Naphtylamin dar. Das Erhitzen geschieht im Paraffinbade auf 170—180° C. durch 15—20 Minuten hindurch, nach welcher Zeit die Reaction beendet ist. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer gelbbraun gefärbten Masse, welche man in Alkohol löst; die aus dieser Lösung auskrystallisirende Verbindung muss zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden. Nach dieser Methode wurden aus 8 *g* Citraconsäure und 8·8 *g* β-Naphtylamin 10·8 *g* reines Citracon-β-Naphtil erhalten, das sind 74·1% der theoretischen Ausbeute.

Das Citracon-β-Naphtil bildet sehr feine Krystallnadeln, welche schwach gelb, fast weiss gefärbt erscheinen, und die bei 110° C. schmelzen. Es ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig löslich; aus der Lösung in Eisessig fällt beim Verdünnen mit Wasser das Citracon-β-Naphtil unverändert aus.

Löslichkeit in Alkohol von 95·5 Vol. % = 93·2 Gew. %: 27·118 *g*, kochend heisse alkoholische Lösung enthielt 6·164 *g* Substanz; somit lösen 100 Theile Alkohol von 93·2 Gew. % bei

Kochhitze 29·42 Theile Substanz, oder 1 Theil Substanz benöthigt 3·40 Theile kochenden Alkohol von angegebener Stärke zur Lösung. 18·312 *g* Lösung von 17° C. hinterliessen 0·117 *g* Substanz; daher lösen 100 Theile Alkohol von 93·2 Gew. % bei 17° C. 0·64 Theile Substanz, oder 1 Theil Substanz erfordert 155·5 Theile Alkohol von angegebener Stärke und Temperatur zur Lösung. Das Citracon-β-Naphtil ist also in kochendem Alkohol sehr leicht, in Alkohol von gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich.

Die Resultate der Analyse des bei 100° C. getrockneten Körpers sind folgende:

I. 0·3275 *g* Substanz gaben 0·9072 *g* Kohlensäure und 0·1366 *g* Wasser.

II. 0·5125 *g* Substanz gaben bei 730 *mm* und 12° C. 25·3 cm^3 Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4O_2.N.C_{10}H_7$
	I	II	
C	75·55%	—	75·95%
H	4·63	—	4·64
N	—	5·70%	5·91

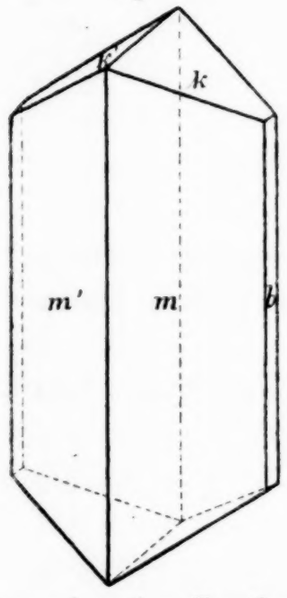
Einwirkung von Brom auf die Citraconnaphtile.

In den Citraconnaphtilen können leicht zwei Wasserstoffatome durch Brom vertreten werden. Die Einwirkung des Broms geschieht in folgender Weise: Man löst das Citraconnaphtil in der 10fachen Gewichtsmenge Eisessig, lässt hiezu eine 2 Molekülen entsprechende Menge Brom zufliessen und nun circa 24 Stunden stehen. (Bei Zusatz von nur 1 Molekül Brom bleibt ein ziemlich grosser Theil des Citraconnaphtils unzersetzt.) Man verdünnt hierauf mit Wasser, wobei bei Citracon-α-Naphtil eine zeisiggrüne, bei Citracon-β-Naphtil eine braune Masse herausfällt. Diese Masse wird in Alkohol gelöst, und die erhaltenen Krystalle behufs Reinigung wiederholt aus Aceton umkrystallisirt.

Die Analyse der gereinigten Bromproducte zeigt, dass dieselben zwei Atome Brom enthalten, wovon das eine im Naphtalin-

kern, das zweite im Citraconsäurerest substituirt ist, was in der Folge noch nachgewiesen werden soll. Somit sind die beiden Bromproducte: Bromcitracon-α-Bromnaphtil und Bromcitracon-β-Bromnaphtil. Das Bromcitracon-α-Bromnaphtil stellt büschelig gruppirte, glänzende Säulen von schwach gelber Farbe vor, welche bei 199° C. schmelzen. In Aceton ist es ziemlich leicht löslich und kann aus solcher Lösung auch in messbarer Form erhalten werden, wenn man das Aceton bei niedriger Temperatur abdunsten lässt. Herr Prof. Dr. K. Vrba liess uns folgende krystallographische Daten gütigst zukommen:

Fig. 3.



„Die lang säulenförmigen, blassschwefelgelben Krystalle erreichen eine Höhe von 5 *mm*, sie sind jedoch meist radial gruppirt und stark verwachsen; ihre Flächen sind in starker Riefung und Krümmung zur Messung am Reflexionsgoniometer ganz ungeignet. Einige kaum 0·2 *mm* dicken und etwa $2^1/_2$ *mm* langen Nädelchen (Fig. 3) von ungleich besserer Flächenbeschaffenheit gestatteten eine approximative Bestimmung der Neigungen der Flächennormalen und ermöglichten die Bestimmung der Auslöschungsrichtung an Prismenflächen zur Prismenkante zu circa $17^1/_2$°."

Krystallsystem monosymmetrisch; $\measuredangle\beta = 81°8^1/_2'$; $a : \bar{b} : c = 0{\cdot}7917 : 1 : 0{\cdot}5656$.

Beobachtete Formen: $b\,(010) = \infty P\infty$; $m\,(110) = \infty P$; $k\,(011) = P\infty$.

		Gemessen (Mittel)	Berechnet
m 110 : m'	$1\bar{1}0$	*76° 4′	—
: b	010	51 $42^1/_2$	51°58′
k 011 : k'	$0\bar{1}1$	*58 24	—
: b	010	60 18	60 48
: m	110	*66 1	—
: m'''	$\bar{1}10$	78 56	78 47

Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz:

I. 0·4199 *g* Substanz gaben 0·6990 *g* Kohlensäure und 0·0859 *g* Wasser.

II. 0·4638 *g* Substanz gaben bei 734·5 *mm* Druck und 10° C. 13·8 cm^3 Stickstoff.

III. 0·3733 *g* Substanz gaben 0·3530 *g* Bromsilber.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_3BrO_2.N.C_{10}H_6Br$
	I	II	III	
C...	45·40%	—	—	45·57%
H...	2·27	—	—	2·28
N...	—	3·48%	—	3·54
Br..	—	—	40·24%	40·51

Bromcitracon-β-Bromnaphtil krystallisirt aus Aceton in sehr kleinen Krystallnadeln von gelber Farbe, welche bei 181° C. schmelzen.

Vor der Analyse wurde die Substanz bei 100° C. getrocknet.

I. 0·3231 *g* Substanz gaben 0·5371 *g* Kohlensäure und 0·0670 *g* Wasser.

II. 0·5092 *g* Substanz gaben 15·4 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 724·5 *mm* Barometerstand.

III. Aus 0·3127 *g* Substanz wurden 0·2963 *g* Bromsilber erhalten.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_3BrO_2.N.C_{10}H_6Br$
	I	II	III	
C...	45·34%	—	—	45·57%
H...	2·30	—	—	2·28
N...	—	3·43%	—	3·54
Br ..	—	—	40·32%	40·51

Zerlegung der Bromproducte durch Kalilauge.

Zweck der Zerlegung der Bromproducte vom Citracon α- und β-Naphtil war, entscheiden zu können, ob beide Brom-

atome Wasserstoff im Naphtalinkern ersetzen, oder ob auch eines in den Citraconsäurerest eingetreten ist.

Die beiden Bromproducte zeigten sich beim Kochen mit ätzenden Alkalien ziemlich widerstandsfähig und erwies sich erst eine Kalilauge, welche 1 Gewichtstheil Ätzkali in 1 Gewichtstheil Wasser gelöst enthält, zweckentsprechend. Wässeriges Ammoniak blieb ohne Einwirkung. Es erfolgt somit die Zerlegung des Bromproductes der Citraconaphtile viel schwieriger als jene des Bromcitraconparabromanils.

Beim Kochen der zweifach gebromten Citraconaphtile mit Kalilauge von der oben angegebenen Concentration am Kühler gehen mit den Wasserdämpfen Krystallnadeln über, welche sich im Kühlrohre ansammeln. Dieselben wurden einer näheren Untersuchung unterzogen.

1. Zerlegung der α-Verbindung. Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Verbindung stellte feine, mikroskopisch kleine, farblose Nadeln vor, welche am Lichte sich verfärbten und dann röthlich violette Färbung zeigten; sie besassen einen nur schwachen, an α-Naphtylamin erinnernden Geruch und hatten einen bei 102° C. liegenden Schmelzpunkt.

Die Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·2186 *g* Substanz gaben 0·1829 *g* Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Br.NH_2$
Br.....	35·60%	36·04%

Die untersuchte Substanz ist sonach Monobrom-α-Naphtylamin und muss das Bromproduct des Citracon-α-Naphtils auch ein Atom Brom im Citraconsäurerest enthalten, weshalb man dasselbe als Bromcitracon-α-Naphtil bezeichnen kann.

Rother[1] erhielt schon durch Zerlegung von Monobromacetnaphtalid mit concentrirter Kalilauge und Krystallisation der dabei entstehenden dunkelbraunen Masse aus Alkohol das Monobrom-α-Naphtylamin, von welchem er angibt, dass es zu grossen Warzen zusammengefügte Nadeln von schmutzig brauner

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. IV, 850.

Farbe und höchst widerlichem Geruche bildet und einen bei 94° C. liegenden Schmelzpunkt besitzt. Das von uns aus dem Bromcitracon-α-Bromnaphtil erhaltene Monobrom-α-Naphtylamin ist mit jenem von Rother aus Monobromacetnaphtalid dargestellten identisch; doch dürfte das letztere nicht rein gewesen sein, womit wohl auch die Differenz in der Angabe des Schmelzpunktes zusammenhängt. Wir überzeugten uns übrigens von der Identität der beiden Verbindungen dadurch, dass wir nach der von Rother angegebenen Vorschrift das Monobrom-α-Naphtylamin darstelten, jedoch nicht durch Krystallisation der bei der Zerlegung resultirenden Masse aus Alkohol, sondern durch Destillation derselben mit Wasser zu einem reinen Producte zu gelangen suchten. Die mit den Wasserdämpfen flüchtigen Krystallnadeln hatten denselben Schmelzpunkt und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften wie das Monobrom-α-Naphtylamin, welches wir aus Bromcitracon-α-Bromnaphtil erhielten.

2. Zerlegung der β-Verbindung. Die hiebei mit den Wasserdämpfen übergehenden Krystalle haben denselben Habitus wie das Monobrom-α-Naphtylamin, färben sich am Lichte auch röthlich violett, sind jedoch geruchlos; sie beginnen bei 75° C. zu schmelzen, sind aber erst bei 79° C. vollständig geschmolzen.

Für die Brombestimmung wurde die Substanz übeer Shwefelsäure getrocknet.

0·1817 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Br.NH_2$
Br.....	35·86%	36·04%

Dieser Analyse zufolge ist die Substanz Monobrom-β-Naphtylamin, und ist daher im Bromproduct des Citracon-β-Naphtils ein Atom Brom im Citraconsäurerest substituirt, was durch die Bezeichnung Bromcitracon-β-Bromnaphtil ausgedrückt werden kann.

Monobrom-β-Naphtylamin bekam Cosiner[1] durch Kochen von Acetbrom-β-Naphtalid mit Kalilauge. Unser Präparat

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch, XIV, 59.

wies ähnliche Eigenschaften auf, wie sie Cosiner seiner Zeit von seiner Verbindung angab; eine Ausnahme machte hauptsächlich der Schmelzpunkt, den wir um 12° C. höher fanden (Schmelzpunkt nach Cosiner 63° C.).

Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Molekül Citraconsäure mit 2 Molekülen Naphtylamin selbst auf 190—200° C. konnte eine Verbindung, der Formel $C_5H_4O_2.(NH.C_{10}H_7)_2$ entsprechend, nicht erhalten werden. Es bildet sich stets Citraconnaphtil und die einem Moleküle entsprechende Menge Naphtylamin bleibt ohne Einwirkung.

Über Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Kolbe hat bekanntlich gezeigt, dass sich gasförmige Kohlensäure mit Phenolnatrium zu salicylsaurem und paraoxybenzoesaurem Natrium vereinigt. Schmitt[1] zeigte später, dass auch flüssige Kohlensäure sich mit derselben Natriumverbindung in Autoclaven auf 120—30° C. erhitzt, verbindet. Senhofer und Brunner[2] erhielten aus Dioxy- und Trioxybenzolen, wie Resorcin, Orcin, Pyrogallol etc. durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat unter Druck die Ammonsalze der entsprechenden Oxycarbonsäuren, während v. Kostanecki[3] dieselbe Reaction durch Erhitzen mehrwerthiger Phenole mit Kaliumhydrocarbonat bei Atmosphärendruck bewerkstelligte. Endlich entstehen bei der Einwirkung von nascirender CO_2 (Chlorkohlenstoff und alkoholisches Kali) auf Phenol Oxybenzoesäuren.[4]

Es lag nun nahe, die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kalium- oder Natriumderivate der Phenole zu untersuchen, ob hier nicht analog der CO_2 Anlagerung stattfindet. Der Versuch wurde bei Orthooxychinolin, ferner bei verschiedenen zwei- wie dreiwerthigen Phenolen, wie Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol etc. mit günstigem Erfolg angestellt.

---

[1] Ber., 17. Bd., S. 624.

[2] Diese Ber., 18. Bd., S. 236.

[3] Ber., 18. Bd., S. 3202.

[4] Tiemann, Reimer, Ber., 9. Bd., S. 1285.

Erhitzt man *o*-Oxychinolinkalium mit Schwefelkohlenstoff, der vorher durch Destillation über Bleioxyd gereinigt war, unter Druck, so findet auch bei 150° keine Einwirkung statt; auch bei Gegenwart von Wasser wird die Reaction nicht begünstigt, wohl aber durch Alkohol, wobei alsbald eine blutrothe Färbung eintritt und freies Oxychinolin regenerirt, welches durch Kaliumxanthogenat in das entsprechende Dithiocarbonat umgesetzt wird.

Der letztere Umstand und die Thatsache, dass dieselben Producte gebildet werden, wenn *o*-Oxychinolin mit Kaliumxanthogenat und Alkohol bei 100° erhitzt werden, lässt die Reaction nach folgenden Gleichungen vorsichgehen:

$$KaO\,C_9H_6N + CS_2 + C_2H_5HO = HO\,C_9H_6N + C_2H_5O\,CS_2Ka$$
$$HO\,C_9H_6N + C_2H_5O\,CS_2Ka = HO\,C_9H_5N\,CS_2K + C_2H_5HO.$$

Dieser Vorgang gestattet noch eine zweite Deutung, wonach die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes analog der Kohlensäure auf Phenolnatrium in zwei Phasen stattfinden könnte; indessen ist diese Anschauung mit den experimentellen Thatsachen schwierig in Einklang zu bringen.

$$KaO\,C_9H_6N + CS_2 = KaO\,CS_2C_9H_6N$$
$$KaO\,CS_2C_9H_6N = HO\,C_9H_5N\,CS_2K.$$

Da die Bildung des Kaliumxanthogenats als intermediäres Product hier vorausgesetzt wird, so wurde zu nachfolgenden Versuchen dieses direct angewendet.

Dithiooxychinolincarbonsäure.

80 *g* *o*-Oxychinolin wurden mit 90 *g* Kaliumxanthogenat in einem dickwandigen Filtrirkolben mit so viel absoluten Alkohol übergossen, dass ein Brei entstand. Nachdem der Kolben nach Art der Champagnerflaschen verkorkt war, wurde derselbe 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Sehr bald färbte sich der Kolbeninhalt roth, die Farbe nahm an Intensität stets zu, ebenso die Zähigkeit der Lösung bis das Ganze in der Kälte zu einem festen Kuchen erstarrte. Als man den kalten Kolben öffnete, wurde kein Druck wahrgenommen, man erwärmte die feste Masse im Wasserbade, filtrirte den Niederschlag, der schliesslich mit wenig Alkohol gewaschen, noch feucht in heisses Wasser gebracht und mit ver-

dünnter heisser HCl zersetzt wurde, so dass letztere vorwaltet. Nach einiger Zeit wird filtrirt, die neugebildete Thiosäure ist in verdünnter Salzsäure nicht löslich, während das Filtrat stets unverändertes Oxychinolin enthält, was wieder gewonnen wird. Zur weiteren Reinigung musste der Niederschlag durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz überführt und letzteres durch HCl zersetzt werden. Die auf diese Weise erhaltene Säure zeigt fein krystallinisches Gefüge, braungelbe Farbe, löst sich in Alkalien mit rother Farbe, schmilzt unter Zersetzung bei 180° C. und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff nur spurenweise löslich. Ihre wässerige Lösung ist Lakmus gegenüber indifferent, braun gefärbt, gibt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Sublimat, Silbersalpeter, Kupfervitriol, entstehen zunächst rothbraune oder violette Färbungen, die in schwarze Niederschläge, welche die Schwefelverbindungen der entsprechenden Metalle vorstellen, übergehen. Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet rothbraune Ausscheidungen.

In starker Salzsäure ist diese Säure löslich und wird aus diesem Mittel durch Wasser gefällt, dieselbe zersetzt sich theilweise beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung unter H_2S-Entwicklung.

0·3025 *g* gaben nach Carius mit Salpetersäure auf 200° C. erhitzt, eingedampft etc. etc. mit Chlorbaryum gefällt 0·632 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NOS_2$
S.....	28·69	28·96

Ammoniumsalz. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich in schönen Krystallen aus, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure längere Zeit sich überlässt.

Herr Hockauf, Demonstrator am mineralogischen Museum des Herrn Professor Schrauf, theilt uns hierüber Folgendes mit: „Mikroskopisch kleine Kryställchen innig mit einander verwachsen. Einzelne einfache basische Plättchen, deren Kanten domatische Abstumpfungen zeigen, sind tafelförmig, von rhombischem (fast quadratischem) Umrisse, mit Kantwinkeln von ungefähr 93—95°.

Sie sind rothbraun, doppelbrechend, zeigen Auslöschung fast parallel der Diagonale, genauer bei 35—38°. Ihr Dichroismus ist schwach, hellgelb und dunkel rothbraun.“

0·2046 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·3767 *g* CO_2 und 0·0773 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NH_4NOS_2$
C	50·25	50·41
H	4·19	4·20

0·4212 *g* gaben mit Natronlauge gekocht 0·0327 *g* NH_3.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NH_4OS_2N$
NH_3	7·18	6·69

Das Baryumsalz ist kirschroth, amorph und in Wasser schwer löslich, wesshalb das Salz nicht näher untersucht wurde.

Oxydation.

Man versetzt eine warme alkalische Lösung der Thiosäure mit Kaliumpermanganat, so lange, dass letztere Lösung entfärbt wird, erwärmt am Wasserbade, filtrirt den ausgeschiedenen Braunstein ab, dampft ein, nachdem man vorher mit Essigsäure angesäuert hat und fällt schliesslich mit Bleiessig. Man entbleit diesen Niederschlag mit H_2S, engt ein und erhält eine Säure, die durch Krystallisation gereinigt, gleichen Schmelzpunkt, 231° C., wie die gleichen Reactionen (Silbersalz, Eisenreaction) der Chinolinsäure zeigt.

0·186 *g* gaben 0·342 *g* CO_2 und 0·0544 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3(COOH)_2N$
C	50·14	50·29
H	3·34	2·99

Die CS_2-Gruppe ist also in den Benzolkern und nicht in den Pyridinring eingetreten, denn sonst wäre bei der Oxydation eine Tricarbonsäure des Pyridins entstanden.

Überführung der Thiosäure in eine Oxychinolincarbonsäure.

Wird die alkalische Lösung dieser Säure mit einem in Wasser löslichen Kupfer- Blei- Quecksilbersalz gekocht, so bilden sich die entsprechenden Schwefelmetalle. Am besten gelingt ihre Entschwefelung, wenn man ein neutrales Salz mit Sublimat kocht. Vortheilhaft ist eine wässerige Lösung des Baryumsalzes so lange mit Sublimat zu kochen, bis im Filtrat Quecksilber nachzuweisen ist. Es scheidet sich hierbei ein rother, hauptsächlich aus Schwefelquecksilber bestehender Niederschlag aus, während aus dem Filtrat die schwefelfreie Säure in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 256° C. und zerfallen glatt hiebei in CO_2 und *o*-Oxychinolin. Sie sind in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem und krystallisiren aus ersterem mit 1 Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen auf 110° C. vollständig entweicht. In Alkohol ist die Säure schwieriger löslich als in Wasser und krystallisirt hieraus wasserfrei. Dagegen ist sie in Äther, Benzol, Chloroform nur spurenweise löslich. Ihre wässerige Lösung ist gelb gefärbt, gibt mit Fe_2Cl_6 eine intensiv rothbraune Färbung. Eisenvitriol erzeugt in verdünnter Lösung schwache Braunfärbung, in concentrirter entsteht ein krystallinisch-brauner Niederschlag $(C_{10}H_6NO_3)_2Fe$, das Eisenoxydulsalz der Säure. Nickelsulfat gibt in wässeriger Lösung ein weisses Präcipitat, während $HgCl_2$ in concentrirter heisser wässeriger Lösung eine eigelbe, schön krystallinische Fällung verursacht. Bleizucker sowie Bleiessig fällen weiss, amorph. Mit Silbernitrat entsteht ein weisses, bald krystallinisch werdendes Salz.

Diese Säure ist isomer mit allen bisher beschriebenen Oxychinolincarbonsäuren, auch mit der von uns jüngst[1] aus *o*-Oxychinolin mit CCl_4 erhaltenen Verbindung.

0·1813 *g* gaben 0·4224 *g* CO_2 und 0·0640 *g* H_2O.

0·3310 *g* gaben bei 20° C. und 758 *mm* Barometerstand 21·5 cm^3 feuchtes Stickgas.

---

[1] Monatshefte 1887, Juni-Heft.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C.....	63·60	63·48
H.....	3·92	3·7
N.....	7·40	7·40

0·354 *g* gaben bei 110° C. getrocknet 0·0313 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3+H_2O$
H_2O.....	8·84	8·69

Chlorhydrat. Wird erhalten, wenn diese Oxychinolincarbonsäure in heisse, mässig concentrirte Salzsäure eingetragen wird, so dass letztere im Uberschusse sich befindet. Beim Erkalten fällt das salzsaure Salz in feinen, weissen Nadeln aus, welche abfiltrirt am besten auf einer Thonplatte getrocknet werden. Das auf diese Weise bereitete Salz enthält $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, die bei 100° vollständig entweichen. Wasser bewirkt vollständige Zersetzung in die beiden Componenten.

0·4339 *g* gaben bei 100° 0·0706 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_2NO_3HCl+2^1/_2H_2O$
H_2O...	16·24	16·62

0·3234 *g* wasserfreie Substanz gaben 0·1990 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3HCl$
Cl...	15·22	15·77

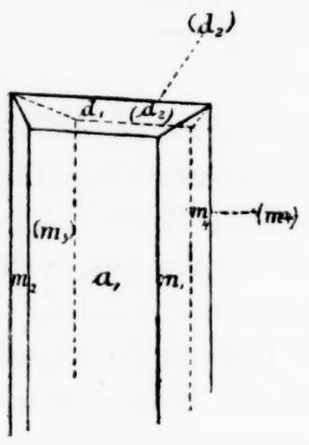
Lässt man eine verdünnte, freie Salzsäure enthaltende Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure langsam verdunsten, so erhält man grössere, deutlich ausgeprägte Krystalle.

Herr Joseph Hockauf war so freundlich, die Messungen derselben vorzunehmen, und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystalle säulenförmig, skeletartig entwickelt, von gelber Farbe. An denselben sind Pinakoid $= a(100)$, Prismen $= m(110)$ und Domenflächen $d(101)$ vorhanden. Ein Krystall, 7 *mm* lang, 3 *mm*

breit, ziemlich gut ausgebildet, wurde zur krystallographischen Untersuchung genommen. Die Signalreflexe waren genügend deutlich. Der Krystall wurde rhombisch berechnet und das Axenverhältniss $a : b : c = 1 : 0{\cdot}6535 : 0{\cdot}4522$ gefunden. Die gemessenen und die nach obiger Annahme gerechneten Winkel sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fig. 1.



	Messung:	Rechnung:
$a_1 m_2$	= 57° 4'	56°50'
$m_2 m_3$	= 66 29	66 2
$m_3 a_2$	= 56 51	56 50
$a_2 m_1$	= 123 10	123 10
$m_1 a_1$	= 56 24	56 50
$a_1 d_1$	= 65 46	65 40
$d_1 d_2$	= 48 27	48 40
$m_1 d_2$	= 103 8	103 1½
$m_1 d_1$	= 76 47	76 58½
$m_2 d_1$	= 77 10	76 58½
$m_3 d_1$	= 103 3	103 1½

In natürlichen Platten parallel *a* sind die Hauptschwingungsrichtungen parallel den Kanten *a/m* und *a/d*, liegen also entsprechend dem Symbol *a* (100) für trimetrisches oder monosymmetrisches System. Die an dem vorhandenen Materiale möglichen Messungen lassen höchstens eine monosymmetrische Abweichung von wenigen Minuten (im Maximum ist $\gamma = 90°20'$) voraussetzen. Die Krystallplatte nach 100 ist schwach dichroitisch; Schwingungen parallel der Kante *a/d* sind nach Radde's Farbenscala orange 4, *t*, parallel der Kante *a/m* gelb 9 *t*. Der Axenaustritt ist nicht zu beobachten. Die durchsichtigen Krystalle werden bei längerem Verweilen an der Luft trüb und undurchsichtig.

Kaliumsalz. Wird durch Neutralisation der Säure mit einer Kalilauge von bekanntem Titer erhalten; dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Man erhält es in Form von feinen, filzartigen, schwach gelb gefärbten Nadeln durch Fällung einer concentrirten wässerigen Lösung mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist krystallwasserfrei.

0·2305 *g* gaben, mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht, 0·0893 *g* Ka_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NO_3Ka$
Ka	17·36	17·18

Bariumsalz. Dasselbe wurde durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten; es ist in kalten Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Formen, die bei 130—40° C. ihr Krystallwasser verlieren.

0·3067 *g* der getrockneten Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure gefällt 0·1378 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$
Ba	26·41	26·71

Silbersalz. Dasselbe wird in der Kälte amorph gefällt, wenn eine Lösung des neutralen Ammonsalzes oder der freien Säure mit Silbernitrat versetzt wird. Es nimmt beim Erhitzen unter Wasser krystallinisches Gefüge an.

0·332 *g* bei 130° C. getrockneter Substanz gaben geglüht 0·1210 *g* metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_3$
Ag	36·31	36·48

Quecksilberverbindung. Dieselbe wurde durch Fällung einer wässerigen heissen Lösung der Säure durch Sublimat als gelbe krystallinische in Wasser fast unlösliche Substanz erhalten.

0·4336 *g* gaben mit Ätzkalk geglüht 0·2035 *g* metallisches Quecksilber und 0·1453 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Hg + HgCl_2$
Hg	46·93	47·22
Cl	8·29	8·38

Chloroplatinat. Dasselbe ist gelb feinkrystallinisch, nur in stark salzsaurer Lösung haltbar, durch H_2O wird es zersetzt.

0·393 *g* verloren bei 110° C. 0·0336 *g* H_2O.
0·3601 *g* wasserfreier Substanz gaben geglüht 0·0881 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_2PtCl_6H_2 + 4H_2O$
H_2O.....	8·53	8·4

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_2PtCl_6H_2$
Pt.....	24·47	24·68

Wie oben beschrieben, wurde die Entschwefelung durch Kochen der Dithiosäure, respective ihrer Salze mit $HgCl_2$ bewirkt. Wie weitere Versuche zeigten, kann auf weniger umständlichem Wege durch Einengen der Oxychinolindithiocarbonsäure mit einer concentrischen Kalilauge, die die vierfache Gewichtsmenge Kalihydrat im Verhältniss zur Thiosäure enthält, die Entschwefelung bewirkt werden. Man stellt die Nickelschale, in welcher sich die Lauge befindet, auf ein Sandbad, trägt die Säure ein, wobei sich die erstere roth färbt, und erhitzt bis die Farbe der Lösung in Braun umschlägt und eine herausgenommene Probe, angesäuert, Ströme von H_2S entwickelt. Diese Operation dauert nur kurze Zeit, da nur wenig H_2O verdampfen darf. Man giesst den erkalteten Schaleninhalt in H_2O, säuert mit Essigsäure an und lässt erkalten, wo dann die entstandene Oxychinolincarbonsäure in schönen Nadeln auskrystallisirt. War die angewendete Thiosäure rein, so ist die Ausbeute an Oxychinolincarbonsäure befriedigend. Schmelzpunkt 256° C.

$$HOC_9H_5NCS_2Ka + 2KaHO = 2KaHS + HOC_9H_5NCOOKa.$$

Tetrahydrooxychinolincarbonsäure. Dieselbe bildet sich, wenn die vorher beschriebene Säure längere Zeit mit Zinn und HCl digerirt wird, bis das Zinndoppelsalz sich beim Einengen krystallinisch ausscheidet; dasselbe wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, mit H_2S entzinnt. Das Filtrat des Schwefelzinns lässt beim Eindampfen das Chlorhydrat in schönen kleinen Nadeln fallen, welche in wenig Wasser gelöst, mit Ammon zersetzt und schliesslich mit Essigsäure angesäuert wurden. Man erhält dann die Tetrahydrosäure als weisses krystallinisches Pulver, welches in

Wasser schwer löslich ist und dasselbe nach einiger Zeit violett färbt. Die Säure reducirt wie ähnliche Hydrosäuren Silber-Quecksilberlösungen und schmilzt unter Zersetzung bei 222° C., gibt mit Eisenvitriol eine intensiv rothe Färbung. Das Sulfat krystallisirt ebenfalls in kleinen, in H_2O leicht löslichen Nadeln.

0·1701 *g* gaben 0·3858 *g* CO_2 und 0·0883 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	61·87	62·17
H	5·76	5·69

Chlorhydrat. Leicht in Wasser lösliche wasserfreie Nadeln.

0·3041 *g* gaben 0·1884 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3HCl$
Cl	15·29	15·47

Dithioresorcincarbonsäure.

Erhitzt man einen Brei von xanthogensauren Kalium mit Alkohol und der äquivalenten Menge Resorcin im verschlossenen Filtrirkolben auf 100° C., so vollzieht sich die Reaction, und der Kolbeninhalt wird intensiv blutroth gefärbt. Derselbe besteht aus einem Kuchen, der in viel Wasser gelöst wird. Man setzt HCl hiezu, wo dann sich eine hellgelbe krystallinische Säure ausscheidet, dieselbe ist die oben erwähnte Dithiocarbonsäure

$$C_2H_5O—CS_2Ka + C_6H_4HOHO = C_2H_5HO + (HO)_2C_6H_3CS_2Ka.$$

Dieselbe wird durch Waschen mit kaltem Wasser von Resorcin vollkommen getrennt. Im Filtrat kann das Resorcin, durch Äther ausgeschüttelt, wieder gewonnen werden. Zur Reinigung wird, zunächst durch Kochen, das in heissem Wasser leicht lösliche Baryumsalz dargestellt und dieses durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Man erhält dann hellgelbe Nadeln, die bei 131° C. schmelzen, sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung, Entwicklung von H_2S, lösen. Auch in Alkoholäther löst sich diese Säure leicht auf; dagegen wird sie von kochendem Toluol schwierig gelöst und kann aus diesem Mittel umkrystallisirt werden. Die

mit einer solchen gereinigten Substanz ausgeführte Schwefelbestimmung, Elementaranalyse, lässt keinen Zweifel aufkommen, dass hier eine Dithioresorcincarbonsäure vorliegt.

Resorcylsäure.

Die oben beschriebene Thiosäure gibt ihren Schwefel schwieriger an Metallsalze ab, als die Dithiooxychinolincarbonsäure. Mit Sublimat erhält man das rothbraune unveränderte Quecksilbersalz, Kupfervitriol, essigsaures Blei fällen allerdings schwarze, selbst in verdünnter Salzsäure unlösliche Niederschläge, die sich als die entsprechenden Salze der Thiosäure entpuppten. Durch Digeriren mit Schwefelammonium konnten diese Niederschläge unter Bildung von Schwefelblei und Schwefelkupfer zersetzt werden, das Filtrat enthielt das Ammonsalz der betreffenden unveränderten Thiosäure.

Dagegen konnte durch Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge die Entschwefelung leicht durchgeführt werden. 20 *g* roher Dithiosäure wurden in eine concentrirte Lösung von 80 *g* Ätzkali in Wasser eingetragen und die blutrothe Lösung in einer Nickelschale am Sandbad etwas eingeengt. Nach wenigen Minuten schlug die Farbe der Lösung in Braun über, dann wurde der Brenner entfernt, die kalte Lösung in viel Wasser gegossen, mit SO_4H_2 angesäuert, wobei viel H_2S entwich und schliesslich mit Äther dreimal ausgeschüttelt.

Man erhielt nach dem Abdestilliren des Äthers, Entfärben der Lösung mit Zinnchlorür, Entzinnen der Lösung mittelst H_2S, Eindampfen und schliesslich Umkrystallisiren 9·5 *g* wasserfreie Substanz, das ist 55% der theoretischen Ausbeute. Dieselbe schmilzt im zugeschmolzenen Rohr bei 216° C., im offenen Rohr ist der Beginn der Zersetzung bei 200° C. Die Säure ist in kaltem Wasser weniger löslich als in heissem, kann daher, was auch geschah, aus letzterem umkrystallisirt werden.

I. 0·3257 *g* Säure verloren bei 110° C. getrocknet 0·0476 *g* H_2O.
II. 0·4405 *g* verloren bei 112° C. 0·0647 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6.O_4+1^1/_2H_2O$
I.	14·61	14·91
II.	14·68	—

Mit Eisenchlorid enthält man in verdünnter Lösung eine Rothfärbung mit violetten Stich, die durch Zusatz von Soda verschwindet. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge zweier isomerer Dioxybenzoesäuren vor, deren Trennung bisher noch nicht gelungen.

0·2250 *g* gaben 0·4503 *g* CO_2 und 0·0825 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C	54·57	54·54
H	4·07	3·89

Versuche, welche zur Darstellung der analogen Thiosäuren des Pyrogallos, Hydrochinons, Orcins etc. führen sollen und die Entschwefelung dieser Säuren, Darstellung der betreffenden Phenoloxycarbonsäuren bezwecken, werden vorbehalten und sollen den Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.

Über die Darstellung von Normalvalerian- und Dipropylessigsäure aus Malonsäureäthylester und die Löslichkeit einiger Salze derselben

von

Ernst Fürth.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1888.)

In einer jüngst von Sedlitzky[1] veröffentlichten Arbeit sind die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze zweier isomeren Valeriansäuren, der Isovalerian- und Methyläthylessigsäure einer Untersuchung unterzogen, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Lieben für die Salze der Normalvaleriansäure fortgesetzt habe.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der von Raupenstrauch[2] beschriebenen Methode und mit Hilfe derselben Apparate ausgeführt, und zwar stets abwechselnd nach der Abkühlungs- und Erwärmungsmethode. Als Löslichkeitszahlen sind jene Gewichtsmengen wasserfreien Salzes angegeben, welche von 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst werden. Das Gewicht der Lösung ist immer auf den luftleeren Raum reducirt.

Normalvaleriansäure.

Als Ausgangsproduct für die Darstellung dieser Säure benützte ich den käuflichen Malonsäureäthylester, auf welchen ich, analog dem von Daimler[3] für die Darstellung der Äthyl-

[1] Monatshefte für Chemie, 1887, S. 746.

[2] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

[3] Berichte der d. ch. G. XX, S. 203.

malonsäure beschriebenen Verfahren, Normalpropyljodid und Zink einwirken liess, und zwar in den der Gleichung:

$$(CO_2 . C_2H_5)_2CH_2 + 2C_3H_7J + Zn = \\ = (CO_2 . C_2H_5)_2CH . C_3H_7 + ZnJ_2 + C_3H_8$$

entsprechenden Mengen.

Die Einwirkung beginnt beim Erhitzen auf dem Wasserbade und ist nach 8—10 Stunden beendet. Das beinahe fest gewordene Reactionsproduct wird mit Wasser und Salzsäure behandelt, der Propylmalonsäureäthylester im Scheidetrichter von der wässerigen Schichte getrennt, wiederholt mit Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging von 218—225° über. Es ist mir selbst durch mehrmaliges Fractioniren nicht gelungen, den Propylmalonsäureester vollkommen rein, d. h. frei von Malonsäureester und Spuren Dipropylmalonsäureester darzustellen, wovon mich das Ergebniss zweier Verbrennungen überzeugte.

I. 0·3624 *g* Substanz gaben 0·7478 *g* CO_2 und 0·2907 *g* H_2O
II. 0·2030 *g* Substanz gaben 0·4172 *g* CO_2 und 0·1608 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
	I	II	
C.....	56·27%	56·06%	59·40%
H.....	8·91	8·80	8·91

Nichtsdestoweniger ist es mir gelungen, von diesem rohen Producte zu reiner Propylmalonsäure zu gelangen. Ersteres wurde mit alkoholischem Kali verseift, die alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, so vom Alkohol befreit und hierauf mit Salzsäure genau neutralisirt. Aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Chlorcalcium unreiner propylmalonsaurer Kalk als weisser Niederschlag ab, welcher nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst wurde. Hiebei blieb in der Regel ein kleiner, in Salzsäure unlöslicher Rückstand auf dem Filter, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform durch den Schmelzpunkt von 158°, sowie durch die Analyse mit der weiter

unten zu beschreibenden Dipropylmalonsäure identificirt werden konnte. Die Entstehung geringer Mengen dieser Substanz lassen sich, selbst wenn man die für die Bildung des Monopropylmalonsäureesters berechneten Mengenverhältnisse der Ingredienzien genau einhält, nicht verhindern, und einmal entstanden, lässt sich der Dipropylmalonsäureester von den anderen Producten durch fractionirte Destillation nicht trennen.

Die stark salzsaure Lösung des propylmalonsauren Kalkes wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Äthers blieb die freie Säure als Syrup zurück, welcher im Vacuum über Schwefelsäure alsbald krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol wurde die Substanz in Form von feinen, schmalen Tafeln erhalten vom constanten Schmelzpunkt 96°. Die Analyse lieferte die für die Formel der Propylmalonsäure berechneten Zahlen.

0·1914 *g* Substanz gaben 0·3431 *g* CO_2 und 0·1129 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C	48·88%	49·31%
H	6·91	6·84

Rudzinsky,[1] welcher die Propyl- und Isopropylmalonsäure zuerst dargestellt hat, beobachtete bei beiden auffallender Weise denselben Schmelzpunkt, nämlich 86°, und auch sonst dieselben Eigenschaften. Es ist demnach anzunehmen, dass entweder die von ihm dargestellten Producte nicht isomer, sondern identisch oder vielleicht beide nicht genügend rein waren.

Zur Umwandlung der Propylmalon- in Propylessigsäure wurde die reine Verbindung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf 180° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet war, und dann mit abwärts gerichtetem Kühler destillirt. Die erhaltene Valeriansäure[2] siedete bei einem Drucke von 750*mm* constant bei 186—186·4° corr. (Fadencorrectur 3·4°).

---

[1] Inaugural-Dissertation, Würzburg 1879.

[2] Lieben und Rossi, Annalen, 159, S. 58.

Normalvaleriansaures Silber.

Ich erhielt dasselbe durch Kochen verdünnter Valeriansäure mit Silberoxyd bis zur neutralen Reaction. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung schied sich das Salz in Form glänzender „wolliger Nadeln“[1] aus.

0·2928 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz hinterliessen einen Glührückstand von 0·1510 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
Ag	51·57%	51·65%

Uber die Löslichkeit dieses Salzes liegen keine Angaben vor. Dieselbe ist sehr gering, wesshalb, um genaue Resultate zu erhalten, bis zu drei Stunden geschüttelt, und eine grössere Quantität abfiltrirt werden musste.

Dieser letztere Umstand bewirkte aber während des Filtrirens ein Sinken der Temperatur der Lösung um 1·5—2°. Dem habe ich vorgebeugt, indem ich das die Lösung enthaltende Gefäss mit einem seiner Form angepassten, eng anliegenden, dicken Filze umgab, welcher die Temperatur während der $1^1/_2$—2 Minuten in Anspruch nehmenden Manipulation des Filtrirens constant erhielt.

Die Menge des gelösten Silbervalerats konnte ich nicht, wie Sedlitzky[2] gethan, durch Verdampfen zur Trockne und Wägen des geglühten Silberrückstandes bestimmen, da sich die Lösung des normalvaleriansauren Silbers beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit einem feinen Häutchen überzieht, welches schliesslich platzt, und Verspritzen der Flüssigkeit veranlasst. Dies konnte selbst bei grösster Vorsicht nicht vermieden werden, wesshalb ich die Lösung unter Zusatz von Königswasser verdampfte; der trockene Rückstand wurde bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und als Silberchlorid gewogen.

---

[1] Schorlemmer, Annalen, 161, S. 270.

[2] Monatshefte für Chemie, 1887, S. 748.

Die in Tabelle I mit * bezeichneten Zahlen haben für das normalvaleriansaure Silber folgende Löslichkeitsformel ergeben:

$$L = 0 \cdot 2294 + 0 \cdot 002668\,(t - 0 \cdot 3) + 0 \cdot 00004543\,(t - 0 \cdot 3)^2.$$

Die aus derselben berechneten Zahlen sind in Tabelle I und II neben die gefundenen gesetzt. Tabelle III zeigt die für je 10° berechnete Löslichkeit.

Tabelle I.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Silberchlorids	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	78·0525	0·1227	0·2294	—
13·8	82·7270	0·1541	0·2721	0·2737
38·8	44·8319	0·1235	0·4029	0·3994
43·0 *	38·7593	0·1129	0·4262	—
52·3	51·1031	0·1719	0·4926	0·4926
70·5 *	19·8412	0·0867	0·6406	—

Tabelle II.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Silberchlorids	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·5°	32·4564	0·0517	0·2328	0·2299
13·4	69·4399	0·1291	0·2714	0·2721
50·5	52·1534	0·1698	0·4764	0·4778
69·0	45·3612	0·1943	0·6278	0·6271

Tabelle III.

Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	0·2286	0·00309
10	0·2595	0·00401
20	0·2996	0·00491
30	0·3487	0·00592
40	0·4079	0·00663
50	0·4742	0·00774
60	0·5516	0·00844
70	0·6360	—

Normalvaleriansaurer Kalk

wurde nach der Vorschrift von Lieben und Rossi[1] dargestellt und zeigte die von denselben angegebenen Eigenschaften.

0·3183 *g* bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirten, zwischen Filtrirpapier sorgfältig getrockneten Salzes, verloren beim Erhitzen auf 130° 0·0227 *g* H_2O und hinterliessen einen Glührückstand von 0·0682 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca+H_2O$
H_2O....	7·13%	6·92%
CaO....	21·43	21·53

Über die Löslichkeit des Calciumvalerats haben Lieben und Rossi folgende Angaben gemacht: „100 Theile einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten 8·0809 Theile wasserfreies Calciumvalerat.[2] Die kaltgesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen reichlich Krystallblättchen ab und scheint das Calcium-

[1] Annalen, l. c.

[2] Demnach lösen 100 Theile Wasser 8·7913 Theile wasserfreies Salz.

valerat ein Unlöslichkeitsmaximum zwischen 60° und 70° zu haben.“ Damit stimmen die von mir bei den betreffenden Temperaturen ausgeführten Bestimmungen befriedigend überein.

Aus drei nach der Erwärmungsmethode ermittelten und in Tabelle IV durch * hervorgehobenen Zahlen ergiebt sich für die Löslichkeit des Calciumvalerats folgende Formel:

$$L = 10 \cdot 238 - 0 \cdot 07643(t - 0 \cdot 3) + 0 \cdot 0006293(t - 0 \cdot 3)^2.$$

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	5·1489	0·2689	10·238	—
10·9	4·5934	0·2242	9·507	9·4985
41·5 *	7·8987	0·3343	8·157	—
55·0	7·4022	0·3049	7·905	7·9396
68·7 *	11·8512	0·4902	7·954	—
75·3	7·4557	0·3122	8·047	8·0455

Tabelle V.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·8°	5·3578	0·2763	10·098	10·1998
10·5	4·7802	0·2338	9·529	9·5378
39·8	6·9094	0·2964	8·260	8·201
55·7	5·1708	0·2131	7·911	7·935
66·3	5·1881	0·2147	7·946	7·9348
75·8	7·4406	0·3126	8·077	8·0546

Tabelle VI.

Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	10·2667	—0·07120
10	9·5547	—0·05802
20	8·9745	—0·05515
30	8·423	—0·02275
40	8·1955	—0·02017
50	7·9938	—0·00758
60	7·9180	+0·005
70	7·9680	+0·01759
80	8·1439	—

Normalvaleriansaurer Baryt.

Über dieses Salz fand ich in der Literatur insoferne differirende Angaben vor, als Lieben und Rossi[1] dasselbe durch Verdunstung der Lösung wasserfrei erhielten, während es nach Schorlemmer[2] $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält. Die Eigenschaften des Bariumvalerats, welches ich durch Sättigen der verdünnten Säure mit Bariumcarbonat und Verdunsten des Filtrates erhielt, stimmten mit den Angaben der ersteren Beobachter überein, wie folgende Analyse zeigt.

0·3466 *g* zwischen Filtrirpapier sorgfältig abgepressten Salzes blieben beim Erhitzen auf 135° gewichtsconstant und lieferten 0·2367 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ba$
BaO....	44·85%	45·14%.

[1] Annalen, l. c.
[2] Annalen, l. c.

Die nachstehend angeführten Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgender Löslichkeitsformel des valeriansauren Baryts:

$$L = 21 \cdot 658 - 0 \cdot 12348(t - 0 \cdot 3) + 0 \cdot 001767(t - 0 \cdot 3)^2.$$

Tabelle VII.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Bariumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	2·1540	0·2637	21·658	—
10·8	2·3671	0·2777	20·568	20·5561
40·3 *	5·1002	0·5733	19·546	—
57·0	2·8936	0·3376	20·431	20·3373
74·4 *	2·3346	0·2916	22·207	—

Tabelle VIII.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Bariumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·2°	2·6854	0·4775	21·632	21·6702
13·0	3·1492	0·3679	20·469	20·374
32·0	3·8823	0·4359	19·518	19·5212
39·5	4·6849	0·5267	19·549	19·5327
56·5	3·0089	0·3497	20·346	20·2993
77·5	2·4442	0·3099	22·614	22·6562

Tabelle IX.

Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	21·693	—0·10664
10	20·6266	—0·07154
20	19·9112	—0·03619
30	19·5493	—0·00087
40	19·5408	+0·03449
50	19·8857	+0·06982
60	20·5839	+0·10518
70	21·6357	+0·14404
80	23·0761	—

Nach Lieben und Rossi enthalten 100 Theile Lösung bei 10° 16·906 Theile Bariumvalerat,[1] eine Beobachtung, die nach den obigen Tabellen mit den meinigen ziemlich gut übereinstimmt.

Dipropylessigsäure.

Bei der Darstellung der Propylmalonsäure machte ich, wie bereits bemerkt, die Beobachtung, dass bei der Auflösung des propylmalonsauren Kalkes in Salzsäure fast jedesmal ein unlöslicher Körper zurückblieb, dessen Natur und Zusammensetzung mir anfangs unbekannt war, bis ich durch die Vermuthung, es könnte Dipropylmalonsäure sein, veranlasst, diese darstellte, und so in die Lage kam, ihre Identität mit jenem Rückstande nachweisen zu können.

Einmal in den Besitz dieser noch nicht dargestellten und untersuchten Säure gelangt, habe ich auch ihre Spaltung in Kohlendioxyd und Dipropylessigsäure, sowie die Löslichkeit

[1] Oder 100 Theile Wasser lösen 20·333 Theile Bariumvalerat.

einiger Salze dieser isomeren Caprylsäure zu bestimmen versucht. Wie bei der Valeriansäure ging ich auch hier vom Malonsäureäthylester aus. 130 *g* desselben wurden mit einer vier Molekülen entsprechenden Menge Normalpropyljodid und einem Überschuss von Zink zusammengebracht, gemäss der Gleichung:

$$(CO_2 . C_2H_5)_2CH_2 + 4C_3H_7J + Zn_2 = \\ = (CO_2 . C_2H_5)_2(C(C_3H_7)_2 + 2ZnJ_2 + 2C_3H_8.$$

Die Reaction geht hier ganz ähnlich vor sich wie beim Propylmalonsäureester, nur beansprucht sie etwas mehr Zeit. Nach dem Erkalten der beinahe fest gewordenen Reactionsmasse scheidet sich der Ester auf Zusatz von Wasser und Salzsäure ab, wird abgehoben, mit Salzsäure und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge, welche von 248—250° überging, wurde dann mit alkoholischem Kali verseift, die Seife vom Alkohol befreit, hierauf mit Salzsäure angesäuert und dadurch die Dipropylmalonsäure als krystallinischer Niederschlag gefällt. Behufs weiterer Reinigung wurde sie aus Chloroform, worin sie in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält sie so in kleinen, körnigen Krystallen von rein weisser Farbe. Die Dipropylmalonsäure schmilzt unzersetzt bei 158° und giebt in neutraler Lösung mit Chlorcalcium und Silbernitrat schwer lösliche krystallinische Niederschläge.

I. 0·3227 *g* Substanz gaben 0·6787 *g* CO_2 und 0·2468 *g* H_2O
II.[1] 0·3323 *g* Substanz gaben 0·6976 *g* CO_2 und 0·2557 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
	I	II	
C	57·36%	57·25%	57·45%
H	8·49	8·56	8·51

Schon einige Grade über dem Schmelzpunkte beginnt die Dipropylmalonsäure sich zu zersetzen, und zerfällt bei längerem

[1] Die zu dieser Analyse verwendete Substanz wurde als Nebenproduct bei der Darstellung der Monopropylmalonsäure erhalten. Siehe oben.

Erhitzen auf 180—200° glatt und quantitativ in Kohlendioxyd und Dipropylessigsäure. Aus 130 *g* Malonsäureester gewann ich 25 *g* reines Product.

Die von mir bereitete Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Burton[1] nach der Acetessigesterreaction dargestellten Dipropylessigsäure vollkommen überein. Sie siedet wie diese bei 218—220°, ist in Wasser schwer löslich und gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge.

Dipropylessigsaures Silber.

Mit Wasser verdünnte Säure wurde mit chlorfreier Natronlauge neutralisirt, aus der Lösung das Silbersalz mit Silbernitrat als voluminöser Niederschlag gefällt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, wobei sich nur ganz unbedeutende Mengen lösen.

0·2187 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben einen Glührückstand von 0·0939 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}O_2Ag$
Ag	42·94%	43·00%.

Bei der äusserst geringen Löslichkeit des dipropylessigsauren Silbers, welche selbst mit steigender Temperatur nur wenig zunimmt, war es mir von vornherein gewiss, dass ich bei den Löslichkeitsbestimmungen nicht jene Genauigkeit der Resultate erzielen werde, wie sie für die Aufstellung einer Löslichkeitsformel nothwendig ist. Ich habe mich daher bei diesem Salze auf zwei Bestimmungen beschränkt.

I. Temperatur 11·7°. Lösung 85·5225 *g* Silberchlorid 0·0601 *g*
II. Temperatur 72·0°. Lösung 66·1363 *g* Silberchlorid 0·0718 *g*.

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
I	II
0·1231	0·1904

[1] American Chemical Journal Vol. III, 389.

Dipropylessigsaurer Kalk.

Dieses Salz ist das charakteristischeste der Dipropylessigsäure, wurde aber von Burton nicht beschrieben. Ich erhielt es durch Neutralisiren der freien Säure mit Calciumcarbonat. Aus der kaltgesättigten Lösung scheidet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein dicker Krystallbrei von glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, welche sich beim Erkalten wieder vollkommen auflösen. Das Salz krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

0·2315 *g* sorgfältig zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes verloren beim Erhitzen auf 135° 0·0237 *g* H_2O und ergaben einen Glührückstand von 0·0355 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{30}O_4Ca + 2H_2O$
H_2O	10·24%	9·93%
CaO	15·33	15·46

Die mit * bezeichneten Bestimmungen der Tabelle X haben zu folgender Löslichkeitsformel geführt:

$$L = 9{\cdot}530 - 0{\cdot}12516\,(t - 0{\cdot}3) + 0{\cdot}0003358\,(t - 0{\cdot}3)^2.$$

Tabelle X.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·3°*	3·3387	0·1212	9·530	—
10·3 *	4·7964	0·1536	8·312	—
38·5	10·1533	0·2106	5·230	5·2389
60·2 *	6·2700	0·0821	3·238	—
73·9	13·4594	0·1181	2·148	2·1372

Tabelle XI.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der angewandten Lösung	Gewicht des Calciumsulfats	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·1°	4·7870	0·1745	9·572	9·5549
11·4	3·2790	0·1033	8·168	8·1821
35·8	7·3978	0·1603	5·478	5·5100
56·0	5·0681	0·0730	3·574	3·6004
73·0	8·7340	0·0791	2·216	2·2057

Tabelle XII.

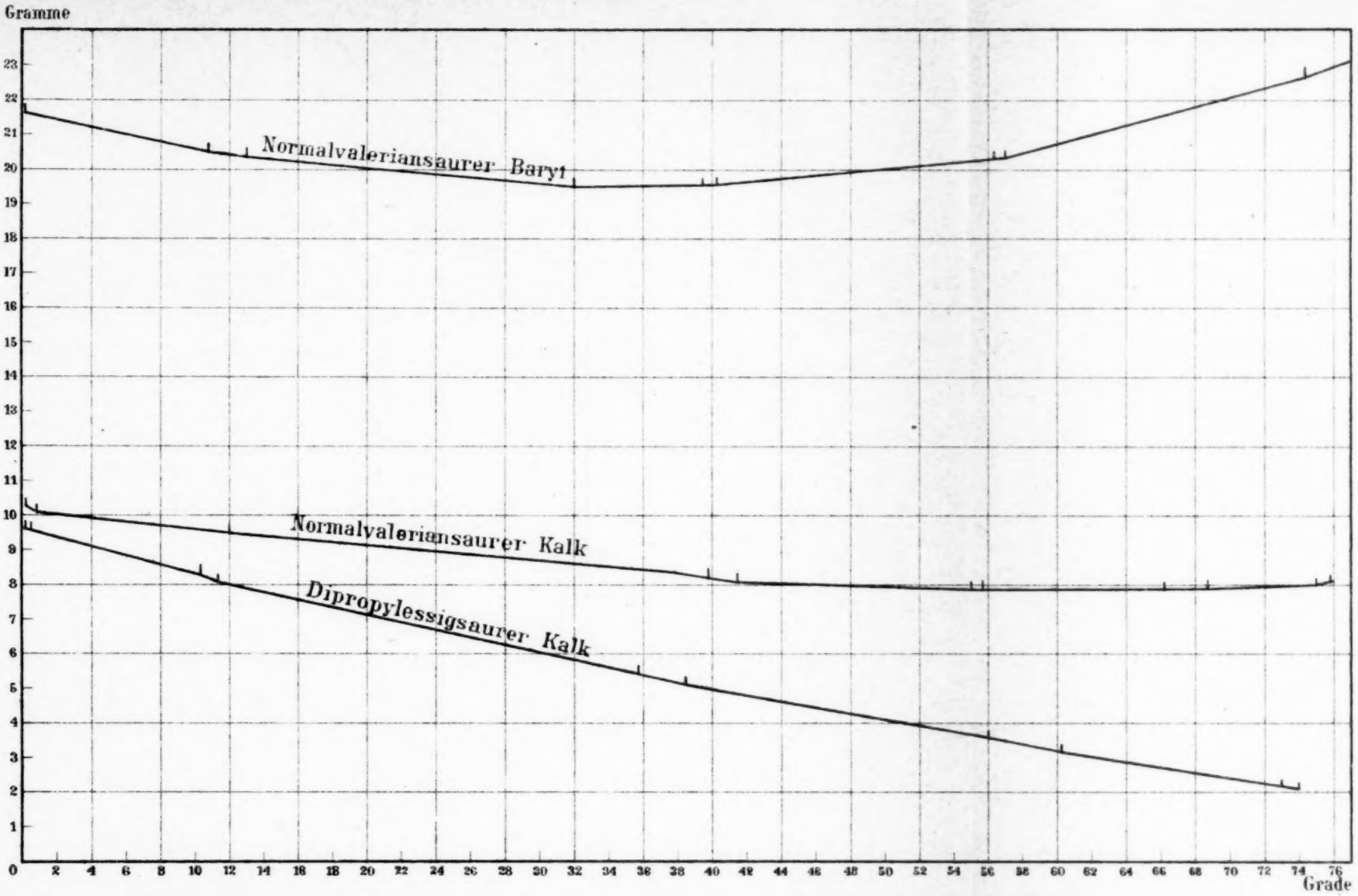
Zunahme der Löslichkeit von 10 zu 10°.

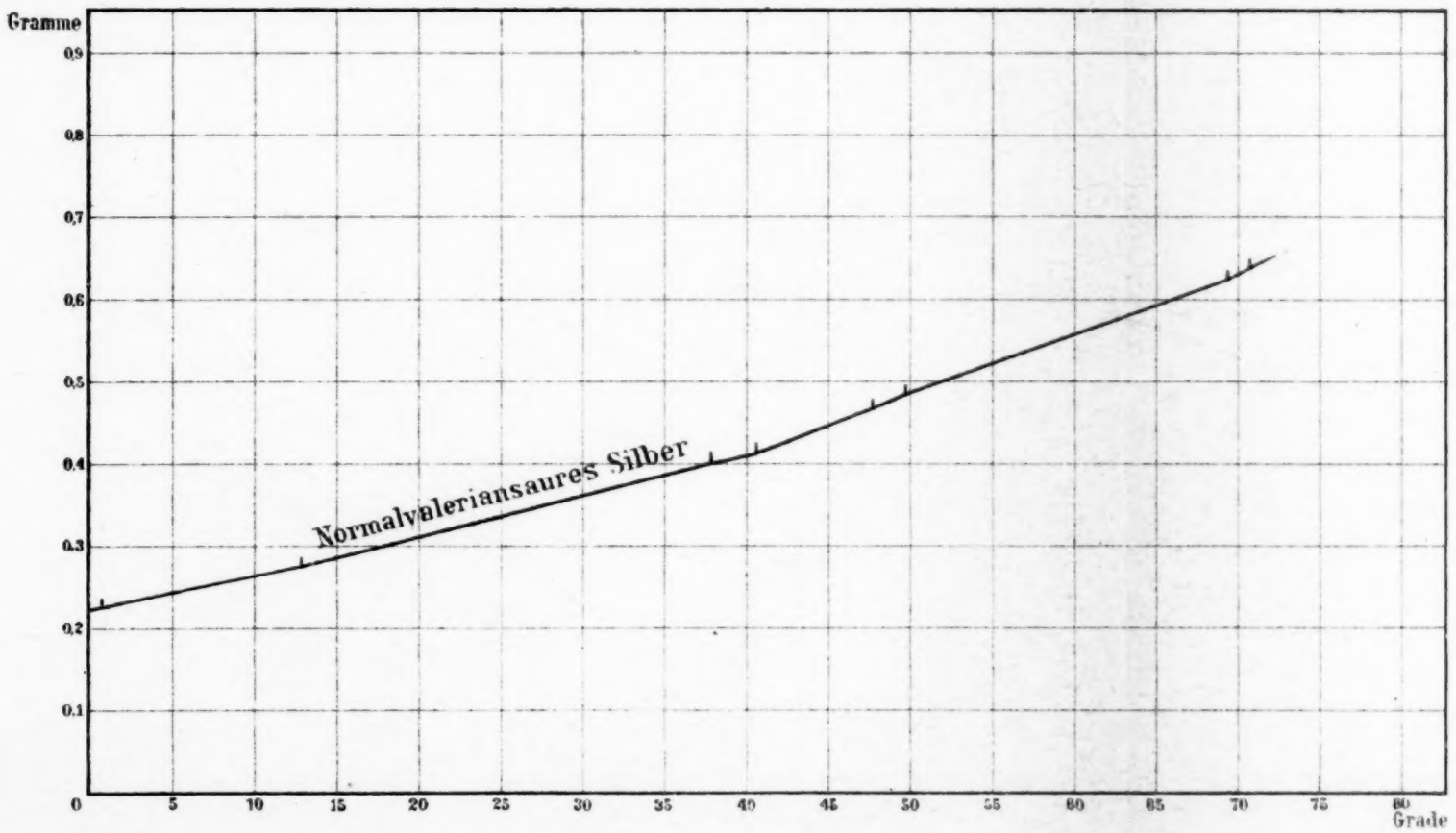
Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für je 1°
0°	9·5672	—0·12197
10	8·3475	—0·11530
20	7·1945	—0·10856
30	6·1089	—0·10158
40	5·0904	—0·09514
50	4·1390	—0·08843
60	3·2547	—0·08163
70	2·4384	—0·07845
80	1·6539	—

Dipropylessigsaurer Baryt.

Über dieses Salz macht Burton nur die Angabe, es sei leicht löslich in Wasser. Ich neutralisirte freie Säure mit Bariumcarbonat und engte das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure ein. Es blieb schliesslich eine farblose klebrige Masse zurück, die nicht krystallisirbar war, wesshalb ich von den Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes Abstand nehmen musste.

Der besseren Übersicht halber sind auf der beiliegenden Tafel die Löslichkeitscurven der von mir untersuchten Salze entworfen.





Photol. v. J. Barth in Wien.

Über das Cubebin

(II. Abhandlung)

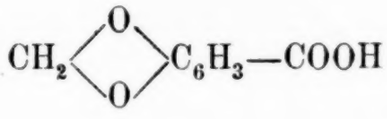
von

Dr. **C. Pomeranz**.

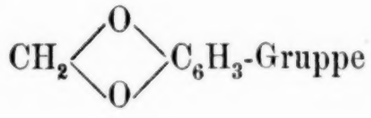
Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1888.)

In meiner ersten Mittheilung „Über das Cubebin“ $C_{10}H_{10}O_3$ (Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Bd. XCVI, Abth. II, Juli) habe ich gezeigt, dass man bei der Oxydation desselben mit alkalischer Permanganatlösung Piperonylsäure



erhält. Diese Thatsache gestattet sofort einen Einblick in den Bau des Cubebinmolecüls, indem sie zu der Annahme einer



führt, die noch mit einer Seitenkette C_3H_5O in Verbindung steht. Eben diese Seitenkette wird dann bei der Oxydation in Carboxyl übergeführt.

Es handelte sich nun vor Allem darum, die Rolle des Sauerstoffatoms in der Seitenkette, wofür zahlreiche Combinationen möglich waren, aufzuklären und es ist mir auch in der That gelungen, den Beweis zu liefern, dass es als Hydroxyl darin enthalten und somit das Cubebin ein einwerthiger Alkohol ist.

Nachdem zahlreiche Versuche, mit Hilfe von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat des Cubebins darzu-

stellen, nicht zu dem erwünschten Ziele geführt hatten — ich erhielt stets amorphe Körper, welche zwar bei der Verseifung Cubebin und Essigsäure lieferten, deren Beschaffenheit aber nicht zur Analyse einlud — fand ich im Benzoylchlorid ein geeignetes Mittel zur Esterificirung desselben.

Das Benzoylderivat, respective den Benzoesäureester des Cubebins habe ich auf folgende Weise dargestellt:

5*g* Cubebin wurden in 7*g* Benzoylchlorid aufgelöst und in einem Kölbchen mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Chlorwasserstoffgasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Äther aufgenommen und so lange mit einer 5%-Natriumcarbonatlösung geschüttelt, bis das überschüssige Benzoylchlorid zerlegt war.

Das Benzoylderivat, welches für sich in Äther nur sehr schwer löslich ist und bloss durch das Benzoylchlorid in Lösung erhalten wird, schied sich hiebei in schneeweissen Flocken aus. Es wurde dann von der Flüssigkeit getrennt, mit Natriumcarbonatlösung, Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man es in feinen weissen, seidenglänzenden Krystallen, welche bei 147·5° schmelzen.

Der Körper löst sich in Äther und kaltem Alkohol nur sehr wenig, etwas leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht dagegen in Benzol.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgendes Resultat:

0·2457*g* Substanz lieferten 0·648*g* Kohlensäure und 0·113*g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$
C	71·92%	72·34%
H	5·08%	4·96%

Obwohl das Ergebniss der vorstehenden Analyse genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur des erwähnten Cubebinderivates bot, habe ich dennoch eine Verseifung desselben vorgenommen, um die auf diese Weise regenerirte Benzoesäure möglichst quantitativ zu bestimmen.

Zu diesem Behufe werden 0·896 *g* Substanz mit 20 *cm*³ einer verdünntalkoholischen Kalilösung 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und hierauf nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Salzsäure titrirt. Zur Neutralisation wurden jetzt von der Salzsäure vom Titre 0·039 2·8 *cm*³ weniger verwendet als für die ursprüngliche Kalilösung, entsprechend 0·1092 Chlorwasserstoff, während die Rechnung 0·1159 *g* verlangt. Um nun die Benzoësäure als solche abzuscheiden, wurde das ganze mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit das ausgeschiedene Cubebin, welches in Wasser unlöslich ist, abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und durch Salzsäurezusatz die Benzoësäure ausgefällt, die dann nach dem Trocknen und Sublimiren durch Bestimmung des Schmelzpunktes (121°) identificirt wurde.

Bei einem Versuche, das Cubebin nach der Lieberman'schen Methode zu acetyliren, hatte ich früher einen bei 78° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung

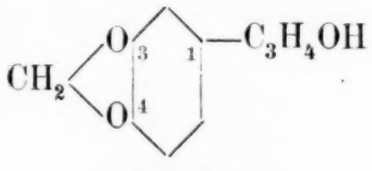
$$C_{20}H_{18}O_5 = \underbrace{2C_{10}H_{10}O_3}_{\text{Cubebin}} - H_2O$$

erhalten, den ich jedoch, da die Alkoholnatur des Cubebins noch nicht festgestellt war, keiner weiteren Discussion unterzog.

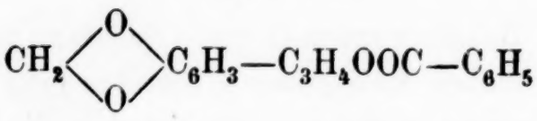
Diese Verbindung löst sich in Benzoylchlorid ohne eine Spur Chlorwasserstoff zu entwickeln und ist somit nichts anderes als der Cubebinäther.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \end{matrix}\right\rangle O.$$

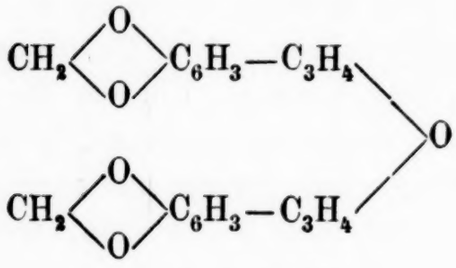
Fasst man nun die Resultate meiner Untersuchung zusammen, so ergeben sich daraus folgende Structurformeln für das Cubebin und seine Derivate



Cubebin,



Benzoësäureester des Cubebins,



Cubebinäther.

Untersuchungen über Papaverin

(VI. Abhandlung)

von

Dr. **Guido Goldschmiedt.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1888.)

In einer früheren (V.) gleichbetitelten Abhandlung[1] sprach ich die Vermuthung aus, dass die beiden Methoxyle im Benzolkerne des Chinolins meiner auf Grund des damals vorliegenden Materiales aufgestellten Papaverinformel benachbart wären und dass ihnen die Stellung (1′ 2′) oder (2′ 3′) zukommen dürfte, wenn Stickstoff (1) ist. Da sich weiters für das synthetische, von mir aus Veratrumsäure erhaltene Dimethoxylchinolin[2] mit grosser Wahrscheinlichkeit die Methoxylstellung (1′ 2′) ergab, wurde für das aus Papaverin erhaltene[3] die Stellung (2′ 3′) und consequenter Weise dieselbe Stellung der Methoxyle für das Papaverin selbst und alle aus ihm dargestellten Derivate und Spaltungsproducte als wahrscheinlich angenommen. Ich habe am angegebenen Orte diese Annahmen eingehend begründet und mir vorbehalten, „die Richtigkeit oder das Irrthümliche der vorgebrachten Ansichten“ durch weitere Versuche zu erweisen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Untersuchungen in Angriff genommen, welche alle nach demselben Ziele gerichtet waren, nämlich die experimentell nicht sichergestellte relative Stellung dieser beiden Methoxyle einwurfsfrei nachzuweisen.

---

1 Monatshefte f. Chemie, VIII., S. 526.
2 „ „ VIII., S. 342.
3 „ „ VIII., S. 492.

Der eine Weg, auf welchem dieses Ziel erreicht werden sollte, bestand darin, dass auf synthetischem Wege, in ähnlicher Weise, wie dies bereits mit einem (aus Veratrumsäure) geschehen ist, alle drei möglichen Dimethoxylchinoline mit benachbarten Seitenketten dargestellt werden sollten; der Vergleich der so erhaltenen Basen mit der aus Papaverin erhaltenen sollte Aufschluss über Identität oder Verschiedenheit derselben geben. Wie aus Nachstehendem ersichtlich sein wird, ist dieser Weg nicht geeignet zur Lösung der offenen Frage.[1] Der andere Weg, der auch bereits in der V. Abhandlung[2] angekündigt worden ist, bestand in der Oxydation der Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins.

Gegenstand vorliegender Mittheilung sind diese Versuche, welche, wie ich vorgreifend erwähnen will, zu dem sicheren Resultate führten, dass die fraglichen Methoxyle thatsächlich benachbart sind, anderseits aber zu höchst überraschenden Ergebnissen führten, deren Richtigkeit weiter durch die Erfahrungen bestätigt wurden, welche die ebenfalls zu beschreibende Oxydation des Dimethoxylchinolins aus Papaverin lieferten.

Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Halogenalkyladditionsproducte des Papaverins.

Claus[3] hat zuerst das Verhalten der Alkylhalogenadditionsproducte des Chinolins gegen übermangansaures Kali studirt und festgestellt, dass dieselben in anderer Weise angegriffen werden, als es beim Chinolin und mit wenigen Ausnahmen auch bei dessen Derivaten der Fall ist. Während letztere im Allgemeinen unter Zerstörung des Benzolrestes nur Chinolinsäure oder entsprechende Substitutionsproducte derselben liefern, wird bei ersteren der Pyridinring oxydirt, und es entstehen Derivate der Anthranilsäure. Beispielsweise lieferte die Oxydation des Chinolinbenzylchlorids mit übermangansaurem Kalium, Formylbenzylanthranilsäure.

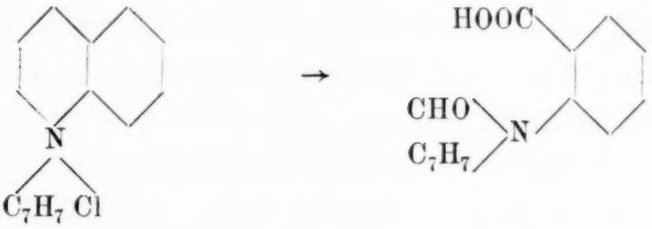
---

[1] Da diese mühsamen Untersuchungen schon ziemlich weit vorgeschritten sind, sollen sie demnächst trotzdem mitgetheilt werden.

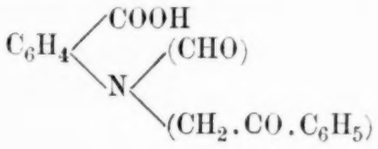
[2] Monatshefte f. Chemie, VIII., S. 528.

[3] Ber. d. d. chem. Gesellsch., XVI., S. 1284.

Chinolinbenzylchlorid → Formylbenzylanthranilsäure

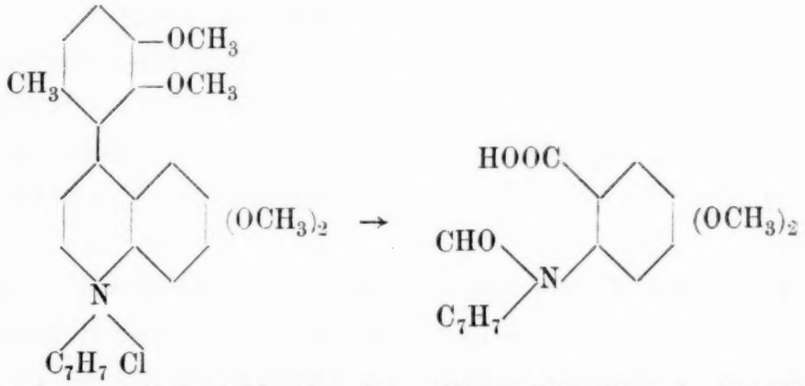


Neuerdings hat Bamberger[1] gezeigt, dass auch das Additionsproduct von Phenacylbromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$ und Chinolin sich bei der Oxydation ganz analog verhalte und Formylphenacylanthranilsäure



liefere.

Es war nun zu erwarten, dass eine Substanz von der Constitution, wie sie aus den bisherigen Untersuchungen über das Papaverin sich ungezwungen für dasselbe ergeben hatte, wenn sie in Form eines Alkylhalogenadditionsproductes der oxydirenden Wirkung des übermangansauren Kaliums ausgesetzt würde, in ähnlicher Weise zersetzt werde; d. h. es war vorauszusetzen, dass z. B. Papaverinbenzylchlorid bei der Oxydation Veratrumsäure und Formylbenzyldimethoxylanthranilsäure geben werde.



Papaverinbenzylchlorid Formylbenzyldimethoxylanthranilsäure

Voraussichtlich wäre es dann leichter gelungen, die Stellung der Methoxyle in dieser Anthranilsäure zu ermitteln, als es in irgend einem Chinolinderivate möglich gewesen wäre.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch., XX., S. 3338.

Auf Grund dieser Überlegung wurde zunächst das Papaverinbenzylchlorid und dann das Papaverinäthylbromid, welche Substanzen bereits früher von mir beschrieben worden sind,[1] oxydirt, während ich Herrn stud. chem. Alfred Stransky, der auch die aus den Alkyladditionsproducten durch Kalihydrat abscheidbaren Basen dargestellt hat, veranlasst habe, die gleichen Versuche auch mit dem Papaverinmethyljodid durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind dem Abschlusse nahe.

Papaverinbenzylchlorid. Diese Verbindung war früher durch dreissigstündiges Erhitzen der Bestandtheile im geschlossenen Rohre auf 100° und Umkrystallisiren des Röhreninhaltes aus Wasser dargestellt worden. Bequemer ist es, die Bestandtheile im offenen Kölbchen in einem V. Meyer-Luftbad, das durch siedendes Toluol geheizt wird, zu erhitzen; es genügt schon eine vier bis fünfstündige Einwirkung, worauf aus Wasser umkrystallisirt wird.

30 *g* der erhaltenen wasserhältigen Verbindung wurden in Wasser gelöst und bei 40—45° successive mit 100 *g* übermangansaurem Kalium in zweipercentiger Lösung versetzt. Es entwickelt sich hiebei ein angenehmer, an Geranium erinnernder Geruch, was Claus auch bei der Oxydation des Benzylchinolins beobachtet hat. Nachdem die angegebene Menge des Oxydationsmittels zugegeben und vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde von den ausgeschiedenen Manganoxyden filtrirt und der Niederschlag gewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt und dann mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein starker Niederschlag gefällt wurde, der abfiltrirt wurde und aus nahezu reiner, nur mit wenig Benzoesäure verunreinigter Veratrumsäure bestand.

Das saure Filtrat von diesem Niederschlage wurde mit Äther ausgeschüttelt, wodurch noch eine geringe Menge dieses Säurengemisches gewonnen wurde. Im Ganzen wurden so $7^1/_2$ *g* Veratrumsäure erhalten, während Benzoesäure nur in untergeordneter Menge aufgefunden wurde, ausserdem enthält die wässerige Lösung auch etwas Oxalsäure. Die Trennung der Benzoesäure von der Veratrumsäure konnte leicht durch Absublimiren der

[1] Monatshefte f. Chemie, VI., S. 694.

ersteren auf dem Wasserbade erzielt werden. Der Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisirt und die anschiessenden Krystallnadeln durch Schmelzpunkt (180°) und Analyse als Veratrumsäure identificirt.

0·2398*g* Substanz gaben 0·5212*g* Kohlensäure und 0·1122*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C	59·23	59·34
H	5·20	5·48.

Die mit Äther erschöpfte Flüssigkeit wurde zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, aus welchem sich aber beim Abdampfen nur schmierige Producte abschieden.

Das Hauptreactionsproduct, mit in untergeordneter Menge entstehenden Körpern vermengt, ist in dem Manganoxydniederschlage enthalten. Es kann auf verschiedene Weise aus demselben isolirt werden. Entweder man kocht den Niederschlag mit Wasser aus, welcher eine bei 150° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz aufnimmt und behandelt ihn nachträglich mit grossen Mengen kochenden Alkohols, welcher die übrigen organischen Substanzen auflöst, oder man suspendirt den Niederschlag in Wasser und bringt die Manganoxyde durch Einleiten von schwefliger Säure in Lösung, worauf die organischen Verbindungen durch Filtration von der Lösung getrennt werden, die dann nur mehr Spuren organischer Substanz enthält.

Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dass neben basischen, indifferente Körper in diesem Producte enthalten waren, wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure am Wasserbade erwärmt, welche sich gelb färbte, und dies so oft wiederholt, als noch etwas aufgenommen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden eingeengt und es krystallisirten aus der concentrirten Flüssigkeit gelbe Nadeln aus, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe unter Salzsäureentwicklung auflösen, wie es für das Papaveraldin kennzeichnend ist. Das Salz gab in der That beim Versetzen mit Ammoniak einen weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde und am

Schmelzpunkt, Schwefelsäurereaction, Aussehen und allgemeinem Verhalten zweifellos als Papaveraldin erkannt wurde; dieser Befund erhält noch durch die Analyse seine Bestätigung.

I. 0·2670 *g* Substanz gaben 0·6654 *g* Kohlensäure und 0·1217 *g* Wasser.

II. 0·2332 *g* Substanz gaben 0·5795 *g* Kohlensäure und 0·1149 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$
	I	II	
C	67·97	67·81	67·99
H	5·06	5·47	5·38.

Das in verdünnter Salzsäure nicht Gelöste konnte nun entweder durch kochendes Wasser von dem bereits oben erwähnten, bei 150° schmelzenden Körper befreit werden oder die Trennung der noch vorhandenen Substanzen durch Umkrystallisiren aus Alkohol erzielt werden. Es wurden noch drei Verbindungen isolirt:

1. die bei 150° schmelzende, in kochendem Wasser lösliche, in Alkohol bedeutend leichter als die andern beiden lösliche,

2. eine in Wasser unlösliche, bei 225° schmelzende, in Alkohol ziemlich schwer lösliche, und

3. in äusserst geringer Menge eine noch höher schmelzende (über 240°), welche in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte.

1. Untersuchung der bei 150° schmelzenden Substanz.

Die Substanz wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch der Schmelzpunkt noch etwas hinaufgerückt wird; wenn sie vollkommen rein ist, schmilzt sie bei 153—154°. Aus Wasser wird sie in sehr feinen, kleinen, blendend weissen Nädelchen erhalten, aus Alkohol in etwas grösseren, weichen, biegsamen Nadeln. Die Verbindung ist ziemlich schwerlöslich in Äther, leicht schon in der Kälte in Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol. In concentrirter Salzsäure löst sie sich beim Kochen, unter

Abscheidung einer kleinen Quantität Harz, mit gelber Farbe auf und beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung gelbe Nadeln einer Salzsäureverbindung ab, die sich ganz so verhält, wie salzsaures Papaveraldin. In der That konnte daraus das freie Papaveraldin abgeschieden und durch alle ihm zukommenden Eigenschaften identificirt werden. Auch durch concentrirte Schwefelsäure wird die bei 153° schmelzende Substanz unter Bildung von Papaveraldin zersetzt; sie löst sich darin in der Kälte farblos auf, sobald man erhitzt, zeigt sich aber die dem Papaveraldin eigenthümliche Farbenreaction.

Eine Analyse der Substanz macht es wahrscheinlich, dass wir es mit Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd oder mit Benzylpapaveraldinammoniumoxyd zu thun haben. Die Entstehung einer dieser beiden Verbindungen bei der in Rede stehenden Reaction ist leicht verständlich.

0·2532 *g* Substanz gaben 0·6585 *g* Kohlensäure und 0·1284 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5(C_7H_7)OH$	Berechnet für $[C_{20}H_{19}NO_5(C_7H_7)]_2O$
C	70·93	70·28	71·68
H	5·63	5·85	5·75.

Es ist mir seinerzeit[1] nicht gelungen, aus Papaveraldin und Benzylchlorid ein krystallisirtes Additionsproduct darzustellen; bei 100° fand keine Vereinigung der Bestandtheile statt und bei höherer Temperatur wurden harzige, dunkel gefärbte Producte erhalten; es scheint demnach das Ammoniumhydroxyd, beziehungsweise Oxyd, viel beständiger zu sein, als das salzsaure Salz; dementsprechend löst sich die beschriebene Base nur schwer in verdünnter Salzsäure und wird von concentrirter, wie bereits oben mitgetheilt, leicht zersetzt. Trotzdem gelang es, eine Salzsäureverbindung durch Behandeln mit Salzsäure in der Kälte darzustellen; sie besteht aus feinen, gelben Nadeln, die aber im trockenen Zustande rasch alle Salzsäure unter Zurücklassung der weissen, bei 153° schmelzenden Base verlieren.

[1] Monatshefte f. Chemie, VII., S. 492.

2. Untersuchung der bei 225° schmelzenden Substanz.

Dieser Körper war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein und änderte seinen Schmelzpunkt nicht mehr, er hat weder den Charakter einer Säure, insoferne er in Carbonaten und kalten Alkalilaugen unlöslich ist, noch den einer Base, da er auch von Säuren nicht aufgenommen wird. Aus Alkohol wird er in zarten Nadeln erhalten, die einen Stich ins Gelbliche haben; er sublimirt unzersetzt und das Sublimat ist farblos.

Die Analyse führte zur empyrischen Formel $C_{17}H_{15}NO_4$.

I. 0·2284 *g* Substanz gaben 0·5753 *g* Kohlensäure und 0·1126 *g* Wasser.

II. 0·4010 *g* Substanz gaben bei B = 744·5 und t = 18° V = 18 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_4$
	I	II	
C	68·68	—	68·68
H	5·48	—	5·05
N	—	5·06	4·71.

Dieser Körper ist also keinesfalls die erwartete Formylbenzyldimethoxylanthranilsäure, deren empyrische Zusammensetzung durch die Formel $C_{17}H_{17}NO_5$ ausgedrückt wird, er unterscheidet sich vielmehr von dieser in seiner Zusammensetzung durch die Elemente Eines Moleküles Wasser, welche er weniger enthält.

Einwirkung von Kalilauge auf die Verbindung $C_{17}H_{15}NO_4$.

Erhitzt man die Verbindung $C_{17}H_{15}NO_4$ mit ziemlich verdünnter Kalilauge (spec. Gew. 1·15) zum Sieden, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle zu einem klaren Öle schmelzen; es wurde die Erwärmung unterbrochen und die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Dieselbe erfüllt sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, mit schönen, klaren Krystallen, die sich aber

bei Zusatz von Wasser leicht vollkommen auflösen.[1] Säuert man nun die Flüssigkeit an, so entsteht ein sehr voluminöser, weisser Niederschlag, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde, aus welchem Lösungsmittel der neue Körper nun in Gestalt äusserst feiner, sich zu einem dichten Filze zusammenlegender, weisser Kryställchen ausscheidet. Dass der Körper verschieden ist von dem Ausgangsmateriale, war schon aus seinem Verhalten gegen Lösungsmittel zu erkennen; er ist im Allgemeinen leichter löslich. Auch hat er saure Eigenschaften, da er sich in Ammoniak und Alkalien löst.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

0·2479*g* Substanz gaben 0·5862*g* Kohlensäure und 0·1222*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_5$
C	64·57	64·76
H	5·48	5·39.

Die vorliegende Säure hat scheinbar denselben Schmelzpunkt 225°, wie die indifferente Substanz, aus welcher sie durch Wasseraufnahme entstanden ist; dies beruht darauf, dass sie schon bei niederer Temperatur Wasser abgibt und wieder in diese Substanz sich verwandelt, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak, dampft man aber die Lösung zur Trockene ein, so erhält man als Rückstand nicht ihr Ammoniaksalz, sondern die Verbindung $C_{17}H_{15}NO_4$.

Das Kalisalz der Säure wird durch vorsichtiges Neutralisiren der Säure in alkoholischer Lösung mit Kalilauge, in Gestalt weisser Nadeln erhalten, die sich in Wasser sehr leicht lösen.

Die Lösung dieses Salzes gibt mit salpetersaurem Silber ein ziemlich beständiges, weisses, flockiges Silbersalz, das selbst beim Kochen nicht krystallinisch wird. Essigsaures Blei

[1] Bei einem Versuche erfolgte bei Zusatz von mehr Wasser eine geringe Trübung, die durch Filtration entfernt wurde.

erzeugt eine Fällung von schönen, weissen, unter Mikroskop rhombisch erscheinenden Blättchen eines Bleisalzes. Essigsaures Kupfer erzeugt keine Fällung.

Das Kalksalz wurde durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt; es besteht aus weissen, kleinen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nädelchen und ist wasserfrei.

0·2033*g* Substanz gaben 0·0175*g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{16}NO_5)_2Ca$
Ca	6·15	5·99.

Die Analyse der freien Säure sowohl, als ihres Kalksalzes ergibt demnach, dass das unmittelbare Oxydationsproduct des Benzylpapaverinchlorids, die Substanz $C_{17}H_{15}NO_4$, bei vorsichtigem Erwärmen mit nicht zu concentrirter Kalilauge Ein Molekül Wasser aufnimmt und eine Säure $C_{17}H_{17}NO_5$ gibt, welche die empyrische Zusammensetzung der erwarteten Formylbenzyldimethoxylanthranilsäure besitzt. Nachstehend beschriebener Versuch zeigt aber, dass der vorliegenden Substanz diese Constitution nicht zukommt, dass sie mit der genannten Säure nur isomer ist.

Wenn man nämlich die Verbindung $C_{17}H_{15}NO_4$ längere Zeit mit Kalilauge am aufsteigenden Kühler kocht und die erkaltete Flüssigkeit dann ansäuert, so wird nichts ausgefällt, durch Schütteln mit Äther kann man aber der sauren Flüssigkeit eine Säure entziehen, die nach dem Verdunsten des Äthers in schönen Krystallen zurückbleibt, welche leicht und sicher an den so oft beobachteten und beschriebenen Eigenschaften als Hemipinsäure erkannt wurden. Wird die mit Äther erschöpfte Flüssigkeit nun wieder alkalisch gemacht und destillirt, das Destillat mit Salzsäure versetzt und eingedampft, so hinterbleibt ein unter dem Mikroskope als quadratische Tafeln erscheinender Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt wurde. Es scheidet sich ein hellgelbes Doppelsalz in dünnen, glänzenden Blättern ab, welches den Platingehalt des Benzylaminchloridplatindoppelsalzes hat.

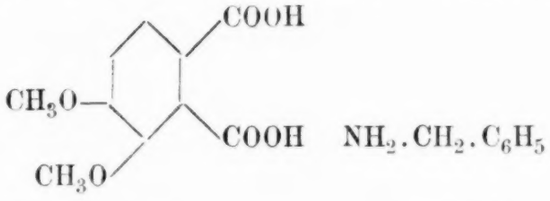
0·2987 *g* Substanz gaben 0·0937 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	31·37	31·18.

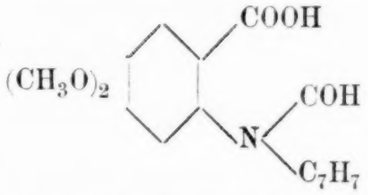
Die eingreifendere Einwirkung von Kalilauge auf die Substanz $C_{17}H_{15}NO_4$ unter Aufnahme von $2H_2O$ und gleichzeitigen Spaltung des Moleküls in Hemipinsäure und Benzylamin, nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{15}NO_4 + 2H_2O = C_{10}H_{10}O_6 + C_7H_7NH_2$$



Hemipinsäure Benzylamin

beweist unzweideutig die Richtigkeit meiner obigen Behauptung, dass die Säure $C_{17}H_{17}NO_4$ nicht Formylbenzyldimethoxylanthranilsäure, sondern mit dieser nur isomer sei, denn



Formylbenzyldimethoxylanthranilsäure

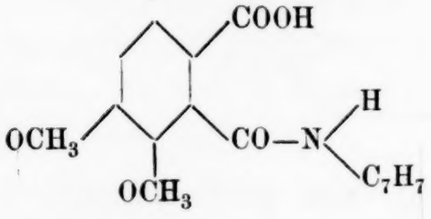
letztere kann durch Wasseraufnahme unmöglich in eine zweibasische Säure überführt werden; es ist vielmehr durch diesen Versuch sichergestellt, dass sowohl die fragliche Säure als auch das wasserärmere Product $C_{17}H_{15}NO_4$ zwei Kohlenstoffatome in directer Bindung mit dem Benzolkerne enthalten müssen und dass der Stickstoff mit dem Benzolkerne nicht direct verknüpft ist.

Auf Grund dieser Thatsache und mit Berücksichtigung des in früheren Abhandlungen bereits des Öfteren betonten Umstandes, dass für Hemipinsäure von Wegscheider die Stellung der Seitenketten nach folgendem Schema ermittelt ist:

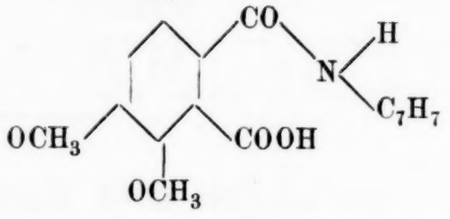
$$(COOH : COOH : OCH_3 : OCH_3) = (1 : 2 : 3 : 4)$$

lässt sich für die Säure $C_{17}H_{17}NO_5$ eine der beiden nachstehenden Structurformeln aufstellen:

I.

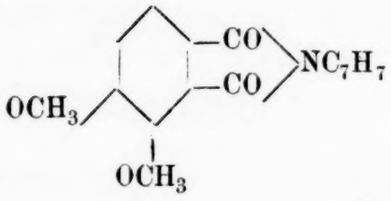


II.

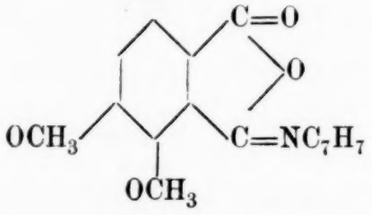


Für die Verbindung $C_{17}H_{15}NO_4$, welche durch Wasserabgabe so leicht aus dieser Säure entsteht und unter Wasseraufnahme in dieselbe übergeht, ergibt sich dann ungezwungen eine Constitution, welche durch eine der nachstehenden Structurformeln zum Ausdrucke kommt:

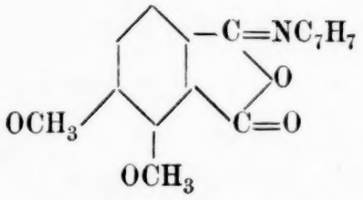
I.



II.



III.



oder mit anderen Worten: Obige Säure $C_{17}H_{17}NO_5$ ist eine der beiden möglichen Benzylhemipinaminsäuren, die Substanz $C_{17}H_{15}NO_4$ ist eines der drei möglichen Benzylhemipinimide.

Vor Kurzem[1] habe ich unter dem Namen Hemipinisoimid einen Körper beschrieben, der durch Oxydation des Papaverins unter gewissen Bedingungen erhalten wird und der verschieden ist von den von Liebermann[2] beschriebenen zwei Hemipinimiden. Die vorliegende Substanz ist jedenfalls als Benzylderivat dieses Körpers aufzufassen, soll also auch als Benzylhemipinisoimid bezeichnet werden.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, VIII., S. 512.

[2] Berichte d. d. chem. Gesellsch., XIX., S. 2278 u. 2923.

Papaverinäthylbromid. Die Oxydation dieses Additionsproductes wurde in ganz gleicher Weise durchgeführt wie bei der Benzylchloridverbindung und die gebildeten Producte in ganz gleicher Weise aufgearbeitet, so dass von einer ausführlicheren Beschreibung des Vorganges abgesehen werden kann.

Die erhaltenen Substanzen sind, wie zu erwarten war, dieselben oder analoge; es wurden isolirt Veratrumsäure und Papaveraldin, die Gegenwart von Essigsäure und Oxalsäure nachgewiesen, ferner als Hauptproduct Äthylhemipinisoimid. Die Bildung einer dem Benzylpapaverinammoniumhydroxyd oder -oxyd analog zusammengesetzten Base wurde hier nicht beobachtet.

Untersuchung des Äthylhemipinisoimids.

Dieser Körper zeigt eine grosse Ähnlichkeit in seinem Verhalten mit der bereits beschriebenen Benzylverbindung. Er wird aus Alkohol, in dem er selbst bei Siedehitze ziemlich schwer löslich ist, in Gestalt schöner, gelblicher Nadeln erhalten, die unzersetzt sublimiren.

Das Sublimat, zarte, weiche Nadeln, ist farblos. Der Schmelzpunkt liegt bei 226—227°.[1] Die Analyse führt zu der, der Formel des Äthylhemipinisoimids entsprechenden procentischen Zusammensetzung.

0·2545*g* Substanz gaben 0·5712*g* Kohlensäure und 0·1260*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$
C	61·21	61·28
H	5·50	5·53.

Einwirkung von Kalilauge auf Äthylhemipinisoimid.

Bei mässiger Einwirkung lassen sich genau dieselben Erscheinungen beobachten, wie bei der Benzylverbindung; aus der wässerigen Lösung fällt beim Ansäuern ein weisser Nieder-

[1] Das von Liebermann (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIX, S. 2282) dargestellte Hemipinäthylimid schmilzt bei 96—98°.

schlag, der in seinen Eigenschaften kaum durch irgend etwas von der entsprechenden Benzylverbindung zu unterscheiden ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte die Substanz für Äthylhemipinaminsäure stimmende Zahlen.

0·2567 *g* Substanz gaben 0·5341 *g* Kohlensäure und 0·1335 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_5$
C	56·35	56·89
H	5·78	5·92.

Die Salze dieser Säure verhalten sich ebenso, wie die der entsprechenden Benzylverbindung, auch diese Säure gibt Wasser ab, bevor sie schmilzt und bildet sich hiebei wieder das Imid, so dass sie scheinbar denselben Schmelzpunkt hat, wie dieses.

Lässt man siedende Kalilauge längere Zeit auf das Äthylhemipinisoimid einwirken, so wird durch Säuren aus der Lösung nichts mehr ausgefällt. Äther entzieht der Flüssigkeit auch in diesem Falle Hemipinsäure, und die wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit gibt beim Destilliren eine flüchtige Base ab, die in Salzsäure aufgefangen wurde.

Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt wurde. Das auskrystallisirende Doppelsalz, hellgelbe, glänzende Blättchen, hatte ganz den Habitus des Äthylaminplatinchloriddoppelsalzes, und wie nachstehende Analyse zeigt, auch den von diesem Körper geforderten Platingehalt.

0·2487 *g* Substanz gaben 0·0965 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $[(C_2H_5)NH_3Cl]_2PtCl_4$
Pt	38·78	38·93.

Wie bei der Benzyl-, so findet also auch bei der Äthylverbindung, durch Einwirkung von Kalilauge, Aufnahme von einem, beziehungsweise zwei Molekülen Wasser in zwei scharf von einander zu trennenden Phasen statt. In der ersten Phase wird unter Addition von einem Molekül Wasser die Aminsäure gebildet, in der zweiten, unter abermaliger Wasseraufnahme, das Molekül in die zweibasische Hemipinsäure und Äthylamin gespalten. Alles, was über die Constitution der Benzylverbindungen gesagt wurde, gilt daher in gleicher Weise für die Äthylverbindungen, und die für erstere aufgestellten Structurformeln haben ohne Weiteres für diese Geltung, wenn man in dieselben für (C_7H_7), (C_2H_5) einsetzt.

Die Oxydation der Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins verläuft also in anderer Weise, als erwartet werden musste, wenn man die Erfahrungen in Betracht zog, die bei analogen Verbindungen der Chinolinreihe gemacht worden sind. Es werden hiebei zwar Substanzen erhalten, welche dieselbe empyrische Zusammensetzung haben wie die erwarteten, die aber in ihrer Constitution von denselben verschieden sind.

Als ich bei früheren Arbeiten[1] aus dem Papaverin das Hemipinisoimid in untergeordneter Menge erhalten hatte, musste ich nach dem damals vorliegenden experimentellen Materiale annehmen, dasselbe wäre das Product einer secundären Reaction und habe sich aus Hemipinsäure und Ammoniak gebildet; es wäre mithin kein directes Oxydationsproduct des Alkaloids.

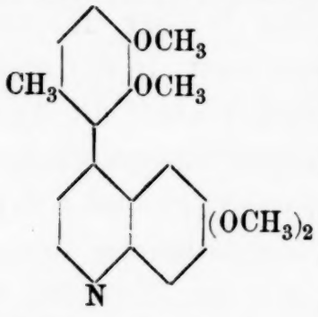
Diese Voraussetzung verlor nun an Wahrscheinlichkeit, denn bei den eben beschriebenen Versuchen entstehen die Alkylhemipinisoimide in beträchtlicher Menge und überdies verläuft die Reaction in anderer Art, als bisher als gesetzmässig angesehen werden muss.

Es war daher doch wieder die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, dass die Imide directe Oxydationsproducte des Alkaloids sind. Ist dies in der That der Fall, dann könnte mit

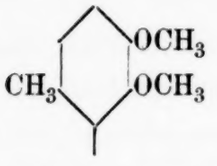
---

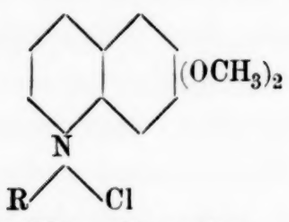
[1] Monatshefte f. Chemie, VIII., S. 512.

Zugrundelegung meiner Papaverinformel die Bildung der Imide überhaupt nicht in Einklang gebracht werden.

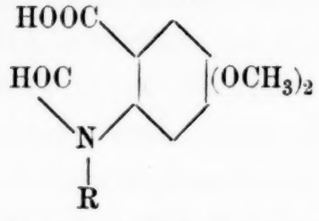


Es drängte sich mir nun der Gedanke auf, dass diese Bildung leicht verständlich wäre, wenn man annimmt, dem Papaverin liege nicht Chinolin, sondern Isochinolin zu Grunde, und als eine eingehende Überlegung mich lehrte, dass die grosse Anzahl der von mir dargestellten Derivate und Spaltungsproducte des Papaverins sich mit einer Formel, in welcher statt des Chinolins Isochinolin enthalten ist, ebensogut vereinbaren liessen, gewann diese Möglichkeit für mich sehr an Wahrscheinlichkeit. Nehmen wir nun an, dass bei der Oxydation der Alkylhaloidadditionsproducte zunächst die aromatische Gruppe abgespalten und zu Veratrumsäure oxydirt werde, so ist aus dem Reste des Moleküls im Sinne obiger Structurformel des Papaverins die Entstehung eines Hemipinsäurederivates nicht denkbar, sondern es muss ein Anthranilsäurederivat erwartet werden.



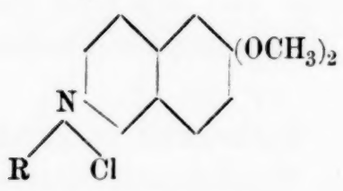


Chinolinreihe.

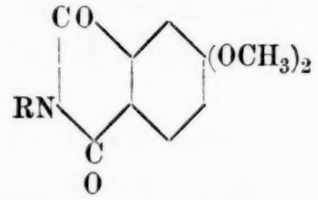


Anthranilsäurederivat.

Nimmt man aber an, dass der Rest ein Derivat des Isochinolins ist, dann ist die Bildung von Hemipinsäureabkömmlingen leicht verständlich, wie folgendes Schema zeigt:



Isochinolinreihe.



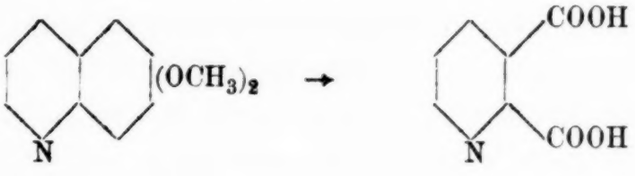
Hemipinsäurederivat.

Dieser wichtigen Frage gegenüber, ob das Papaverin einen Chinolin- oder Isochinolinkern enthalte, treten alle

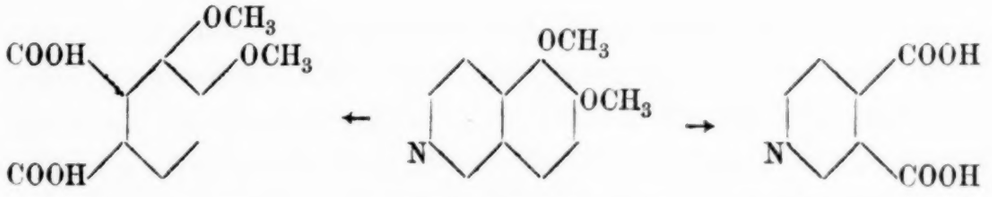
anderen, die ich zu lösen mich bemühte, in den Hintergrund, und ich ging desshalb sofort daran, ein Experimentum crucis auszuführen.

Bekanntlich liefert Chinolin bei der Oxydation Chinolinsäure, es wird nämlich der aromatische Theil zerstört und es entsteht die genannte Pyridinbicarbonsäure. Anders verhält sich bei gleicher Behandlung das Isochinolin, in welchem nach den Untersuchungen Hoogewerff's und van Dorp's[1] bei einem Theile des oxydirten Materials der aromatische, bei einem anderen Theile der Pyridinring zerstört wird.

Demzufolge entstehen nach den citirten Untersuchungen bei der Oxydation des Isochinolins zwei zweibasische Säuren, nämlich Phtalsäure und Cinchomeronsäure. Nach Analogie dieser Thatsachen musste die, Dimethoxylchinolin genannte Base[2] $C_9H_5N(OCH_3)_2$, welche ich aus Papaveraldin dargestellt hatte, bei der Oxydation Chinolinsäure liefern, wenn sie, wie bisher geglaubt wurde, ein Chinolinderivat, hingegen Hemipinsäure und Cinchomeronsäure, wenn sie sich vom Isochinolin ableitet, und wenn die Hemipinisoimide directe Oxydationsproducte des Papaverins sind:



Dimethoxylchinolin. Chinolinsäure.



Hemipinsäure. Dimethoxylisochinolin. Cinchomeronsäure.

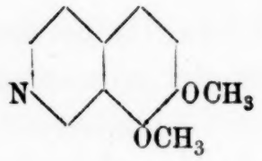
Obige Formeln veranschaulichen schematisch die Art der für beide Fälle möglichen Umsetzungen, wobei noch bemerkt

---

[1] Recueil des travaux chim. des Pays Bas, t. IV., pag. 285.

[2] Monatshefte f. Chemie, VII., S. 492 und VIII., S. 524.

werden soll, dass für ein Dimethoxylisochinolin, welches bei der Oxydation Hemipinsäure liefert, auch noch die Formel



zulässig ist.

Oxydation des sogenannten Dimethoxylchinolins.

Aus 15 *g* Papaveraldin wurde durch Behandeln mit Ätzkali in bekannter Weise die Base dargestellt;[1] die Ausbeute betrug etwas über 3 *g*; dieses geringe Quantum wurde in Wasser suspendirt, etwas Ätzkali ($1^1/_2$ *g*) zugefügt und unter Erwärmen am Wasserbade mit übermangansaurem Kalium (4% Lösung) oxydirt, und habe ich mich in der Durchführung der Operation an die beim Chinolin und Isochinolin bewährten Vorschriften gehalten. Die Entfärbung ging nur mehr sehr langsam vor sich, als etwa 21—22 *g* Permanganat verbraucht waren. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt, mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, bis sich der grösste Theil des Chlorkaliums abgeschieden hatte. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit etwas Salzsäure sauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten schöne Krystallnadeln hinterliess; diese Substanz zeigte folgendes Verhalten: Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Substanz (Nadeln) liegt bei 179—180°; sie sublimirt in Blättchen, welche bei niederer Temperatur (circa 170°) schmelzen. Erhitzt man die Substanz längere Zeit auf eine etwas über ihrem Schmelzpunkt liegende Temperatur, und lässt sie wieder erstarren, so verflüssigt sie sich beim abermaligen Schmelzen bei 166°. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Bleizucker einen weissen, im Überschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat ebenfalls einen weissen, beim Erhitzen löslichen, beim Erkalten wieder ausfallenden. Eisenchlorid erzeugt eine gelbrothe Fällung. Es ist demnach nicht zu zweifeln, dass die in Äther übergegangene Säure Hemipinsäure ist.

Die wässerige Lösung, aus welcher diese Säure ausgeschüttelt worden war, wurde nun mit kohlensaurem Natrium nahezu

[1] Monatshefte f. Chemie, VII., S. 492 und VIII., S. 524.

neutralisirt, essigsaures Natron hinzugefügt und nach vorsichtigem Zusatz von essigsaurem Kupfer zum Sieden erhitzt; es scheidet sich ein blauer Niederschlag aus, der beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet. Durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen der Flüssigkeit konnte das Erscheinen und Verschwinden des Kupfersalzes öfters veranlasst werden.

Als aber ein grösserer Überschuss von Kupferacetat zugesetzt und längere Zeit gekocht worden war, löste sich dasselbe nicht wieder und hatte das Kupfersalz krystallinische Gestalt angenommen. Es wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen und der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die kochend heisse Flüssigkeit wurde nun durch Filtration vom Schwefelkupfer getrennt und das Filtrat eingedunstet, wodurch eine Abscheidung noch etwas gefärbter Nadeln stattfand, deren Schmelzpunkt bei 254—255° unter stürmischer Zersetzung der Substanz beobachtet wurde. Reinste Cinchomeronsäure schmilzt bei 258—259° unter Zersetzung, Chinolinsäure bei 225° ohne Gasentwicklung.

Sowohl der Schmelzpunkt, als das charakteristische Verhalten des Kupfersalzes schlossen jeden Zweifel darüber aus, dass man es hier mit Cinchomeronsäure und nicht mit Chinolinsäure zu thun habe. Eine weitere Sicherstellung bietet die Salzsäureverbindung der Säure. Die bei 254—255° schmelzende Säure wurde in warmer, concentrirter Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit zur Krystallisation gestellt. Es schieden sich bald kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen aus, welche Herr Prof. v. Lang, dem ich hiefür zu grossem Danke verpflichtet bin, krystallographisch zu untersuchen die Güte hatte.

Herr Prof. v. Lang theilte mir mit, dass er die Krystalle bezüglich ihrer Gestalt vollkommen identisch fand mit jenen der Salzsäureverbindung der Cinchomeronsäure, welche er vor Jahren[1] auf Veranlassung Skraup's selbst untersucht hatte. Es ist somit unzweideutig erwiesen, dass bei der Oxydation der bisher als Dimethoxylchinolin aus Papaverin bezeichneten Base, Cinchomeronsäure gebildet wird. Gegenüber diesem

[1] Monatshefte f. Chemie, I., S. 189.

sicheren physikalischen Identitätsbeweise ist es kaum noch nothwendig, anzuführen, dass die aus der Salzsäureverbindung durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wiedergewonnene Säure, die farblos war, in jeder Beziehung das genau gleiche Verhalten zeigte, wie eine mir von Herrn Prof. Weidel zur Verfügung gestellte Probe von ihm dargestellter reiner Cinchomeronsäure. Dies gilt von dem Verhalten gegen Salze sowohl wie vom Schmelzpunkt, der bei den Präparaten, gleichzeitig in demselben Bade beobachtet, bei 257—258° liegend gefunden wurde.

Die aus Papaverin dargestellte Base, welche bisher Dimethoxylchinolin genannt wurde, ist demnach, da sie bei der Oxydation Hemipinsäure und Cinchomeronsäure liefert, kein Chinolin-, sondern ein Isochinolinderivat und muss daher fortan den Namen Dimethoxylisochinolin führen. Es kommt demselben eine der beiden, oben graphisch dargestellten Structurformeln zu, und die in früheren Abhandlungen ausgesprochene Vermuthung, diese Base habe die beiden Methoxyle in benachbarter Stellung, findet durch die mitgetheilten Versuche thatsächliche Bestätigung. Weiteren Versuchen bleibt es vorbehalten, zu entscheiden, welche der beiden möglichen Formeln der Base wirklich zukommt.

In meiner III. Abhandlung[1] habe ich einen Versuch beschrieben, bei welchem ich glaubte, aus der als Dimethoxylcinchoninsäure bezeichneten Substanz durch Abspalten der Methylgruppen mit Jodwasserstoff und Destillation der so erhaltenen Dioxycinchoninsäure mit Zinkstaub, Chinolin erhalten zu haben. Der mit „etwa $^1/_4\,g$“ durchgeführte Versuch ergab ein „nach Chinolin riechendes Destillat“, das ein Platindoppelsalz lieferte, „dessen Schmelzpunkt demjenigen des Chinolinchloroplatinates entspricht“. Dies muss nach dem jetzigen Stande der Untersuchungen auf einem Irrthum beruhen, der aber bei Berücksichtigung der Verhältnisse leicht begreiflich ist.

Vorerst musste der ganze Versuch mit einer äusserst geringen Menge angestellt werden; zur Zeit, als er durchgeführt wurde,

[1] Monatshefte f. Chemie, VI., S. 965.

existirte eine einzige kurze Notiz über Isochinolin von Hoogewerff und van Dorp,[1] in welcher nicht mitgetheilt wird, dass dieses im Geruche sich nicht vom Chinolin unterscheidet, eine Thatsache, welche erst Gabriel[2] von dem synthetisch von ihm dargestellten Isochinolin berichtet; überdies genügen schon geringe Verunreinigungen des Platindoppelsalzes des Isochinolins, um dessen Schmelzpunkt ganz bedeutend herabzudrücken.

Hievon habe ich mich neuerdings, wie ich sofort mittheilen werde, überzeugt und geht dies auch aus der Thatsache hervor, dass Hoogewerff und van Dorp selbst, die doch mit relativ grossen Quantitäten der Base arbeiteten, in ihrer ersten Mittheilung den Schmelzpunkt des Chloroplatinats bei 246—248°, nach dem Umkrystallisiren bei 243—245° liegend fanden, während er, wie Gabriel zeigte, bei 263—264° liegt.

Um über diese Sachlage mir weitere Aufklärung zu verschaffen, habe ich eine geringe noch verfügbare Menge, der bisher als Dioxycinchoninsäure bezeichneten Substanz, einige Zeit auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, und zwar so lange, als eine Gasentwicklung bemerkt werden konnte.

Der Rückstand, von welchem wir jetzt wissen, dass er ein Dioxyisochinolin sein muss, wurde aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, woraus er in etwas gefärbten Nadeln krystallisirt, die unzersetzt sublimirbar sind.

Die Substanz, welche demnächst näher untersucht werden soll, ist schwer löslich in Wasser, schmilzt um 230° und gibt eine rothviolette Eisenreaction. Sie wurde mit Zinkstaub vermischt, im Wasserstoffstrom destillirt. Das übergehende, deutlich nach Chinolin riechende Öl wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt; der entstehende Niederschlag schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zwar höher, als das Chloroplatinat des Chinolins, aber auch niederer als jenes des Isochinolins, nämlich bei 240—242°, also ungefähr bei derselben Temperatur wie Hoogewerff und van Dorp zuerst beobachtet hatten.

---

[1] Recueil d. trav. chim. des Pays Bas, t. IV., pag. 125.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellsch., XIX., S. 1656.

Aus dem Mitgetheilten geht also mit Sicherheit hervor, dass das Papaverin ein Derivat des Isochinolins ist. Es ist das erste Alkaloid, von welchem dies erwiesen ist, und die, wenn ich nicht irre, von Rügheimer[1] zuerst ausgesprochene Vermuthung, „dass das Isochinolin eine dem Chinolin ähnliche Rolle in der Chemie der Alkaloide spielen könnte", findet hiedurch eine Bestätigung. Hoffentlich wird diese neue Erkenntniss einige Erleichterung auch bei dem so schwierigen Studium der anderen Opiumalkaloide gewähren, von welchen es wohl sehr wahrscheinlich ist, dass sie sich auch vom Isochinolin werden ableiten lassen. Namentlich das Narcotin verspricht in dieser Richtung einen Erfolg, da aus demselben ja bereits durch Wöhler[2] ein Derivat der Cinchomeronsäure, die Apophyllensäure, erhalten worden ist.

Indem ich mir gestatte, nochmals darauf hinzuweisen, dass das gesammte reichhaltige experimentelle Materiale, welches ich im Laufe der letzten Jahre über die Chemie des Papaverins gesammelt, sich der durch die neuen Erfahrungen nothwendig gewordenen veränderten Auffassung über die Constitution dieses Alkaloids vollkommen anpasst, ohne dass auch nur die geringfügigste der bisher gemachten Angaben ihre Geltung verlöre, behalte ich mir eine eingehende Discussion dieser Verhältnisse für eine demnächst folgende Abhandlung vor.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch., XIX., S. 1170.

[2] Liebig's Annalen, 50, S. 24.

Untersuchungen über Papaverin

(VII. Abhandlung)

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1888.)

Die Structur des Papaverins.[1]

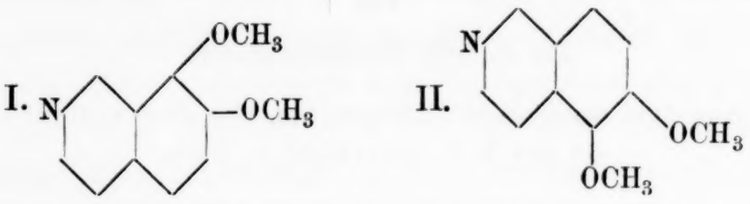
Die in der VI. Abhandlung mitgetheilten Versuche, namentlich das Resultat der Oxydation der bis dahin „Dimethoxylchinolin" genannten Base, haben mit Sicherheit ergeben, dass dieselbe sich vom Isochinolin ableite und demnach „Dimethoxylisochinolin" genannt werden müsse. Da aus derselben, als Oxydationsproducte bei Behandlung mit Kaliumpermanganat,

Hemipinsäure und Cinchomeronsäure

erhalten wurden, so ist, da die Methoxyle in der Hemipinsäure untereinander benachbart und auch benachbart den Carboxylen

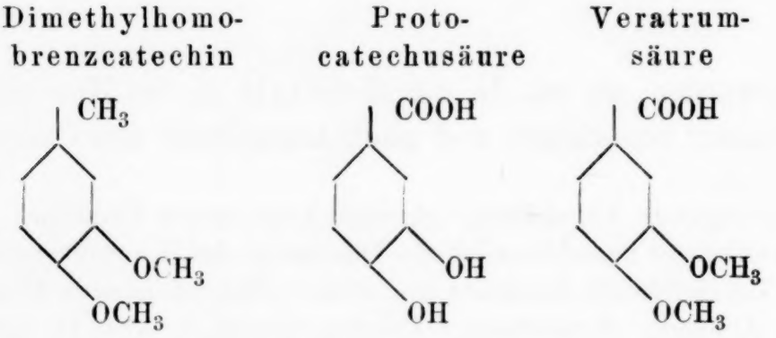
[1] Vorliegende Abhandlung behandelt keine neuen Versuche; Gegenstand derselben ist ausschliesslich die Discussion der in vorausgegangenen Arbeiten beschriebenen Resultate und zwar: „Untersuchungen über Papaverin" I. Abhandl., Monatshefte f. Chemie, Bd. VI, S. 372; II. Abhandl., Bd. VI, S. 667; III. Abhandl., Bd. VI, S. 954; IV. Abhandl., Bd. VII, S. 485; V. Abhandl., Bd. VIII, S. 510; VI. Abhandl., Bd. IX, Aprilheft und „Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins", Bd. IX, S. 42.

sind, für das Dimethoxylisochinolin, von den drei nach der Theorie möglichen Isomeren mit benachbarten Methoxylen, jenes ausgeschlossen, welches bei der Oxydation keine Säure liefern kann, die der zweiten Bedingung Genüge leistet. Es kommen daher nur zwei Fälle in Betracht, deren Structur durch die Schemata I und II ausgedrückt wird, welche Beide als Oxydationsproducte Hemipinsäure und Cinchomeronsäure liefern müssen.



Da das Dimethoxylisochinolin leicht aus Papaverin dargestellt werden kann, so folgt daraus, dass diese Atomgruppe in dem Alkaloide präformirt ist.

Die andere Atomgruppe, der stickstofffreie nähere Bestandtheil des Papaverinmoleküls, hat unzweifelhaft die Constitution des Dimethylhomobrenzcatechins, denn dieser Körper selbst wird als erstes Spaltungsproduct bei milder Behandlung des Papaverins mit Ätzkali erhalten, während bei energischerer Einwirkung Protokatechusäure gebildet wird. Überdiess liefert die Oxydation des Alkaloids, gleichviel unter welchen Bedingungen sie vor sich geht, immer beträchtliche Mengen Veratrumsäure. Allen genannten Verbindungen kömmt die gleiche Stellung der Seitenketten zu und es ist ganz überflüssig zu erörtern, in welcher Beziehung sie untereinander stehen.



Durch Aneinanderlagerung des Dimethoxylisochinolins mit Dimethylhomobrenzcatechin muss daher das Papaverin entstanden gedacht werden:

$$\underbrace{C_{11}H_{11}NO_2}_{\text{Dimethoxyl-isochinolin}} + \underbrace{C_9H_{12}O_2}_{\text{Dimethylhomo-brenzcatechin}} = \underbrace{C_{20}H_{21}NO_4}_{\text{Papaverin}} + H_2.$$

Es fragt sich nun, welches sind die relativen Stellungen, an welchen die beiden in Betracht kommenden Atomgruppen miteinander verknüpft sind? Für das Dimethoxylisochinolin kann hierüber kein Zweifel bestehen, denn da Papaverin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter anderen Oxydationsproducten auch α-Pyridintricarbonsäure mit der relativen Stellung der Seitenketten

$$(N : COOH : COOH : COOH) = (1 : 2 : 3 : 4)$$

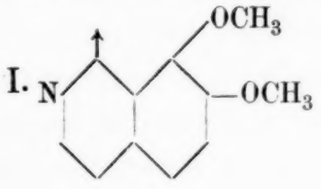
liefert, Dimethoxylisochinolin aber bei gleicher Behandlung Cinchomeronsäure mit der Stellung der Seitenketten

$$(N : COOH : COOH) = (1 : 3 : 4),$$

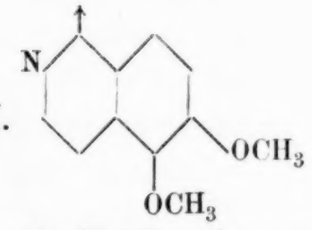
so muss der aromatische Atomencomplex mit dem stickstoffhältigen Kerne unbedingt durch jenes Kohlenstoffatom des Letzteren verbunden sein, welches der Stelle (2) der genannten Tricarbonsäure entspricht.

Es ist also sichergestellt, dass im Papaverin Einer der beiden möglichen Dimethoxylisochinolinreste enhalten ist, welcher an jenem Kohlenstoffe, der in nachstehender Structurformel mit dem Zeichen ↑ bezeichnet ist, mit dem anderen Bestandtheil des Moleküles zusammenhängt.

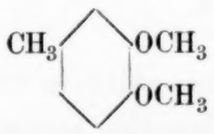
I.



II.



Dieser andere Bestandtheil, der wie bereits oben erörtert, auf das Dimethylhomobrenzcatechin



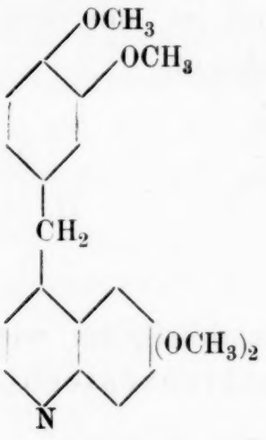
zurückzuführen ist, kann in verschiedener Weise mit dem gekennzeichneten Kohlenstoffatome des Dimethoxylisochinolins verknüpft sein. Die Bindung kann entweder direct an einem Kohlenstoffatome des Benzolkernes stattfinden, oder sie kann

durch den Kohlenstoff der Seitenkette —CH_3 vermittelt sein. In dem ersten Falle, wonach dem Papaverin ein Phenylisochinolin zu Grunde läge, wären drei Isomerien als möglich vorauszusehen, im zweiten wäre das Alkaloid als ein substituirtes Phenylisochinolinmethan zu betrachten und gibt es hiefür nur Eine mögliche Form.

Zieht man die Frage in Erwägung, welche Art des Zusammenhanges der beiden in Betracht kommenden Atomgruppen, mit Rücksicht auf das ganze bekannte Beobachtungsmateriale, mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, so kömmt man zu folgendem Resultate:

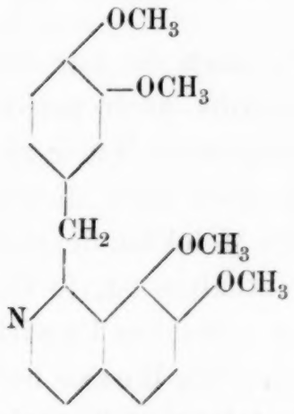
Schon in der I. Abhandlung über das Papaverin, wurde der Fall erwogen, ob die Verbindung des Pyridinringes mit dem aromatischen eine unmittelbare oder durch den Kohlenstoff der Seitenkette hergestellte sei.

Damals musste ich mich, da ich den stickstoffhältigen Kern für Chinolin hielt, für die erste Auffassung entscheiden, weil nach der zweiten das Auftreten von Hemipinsäure und α-Pyridintricarbonsäure, als gleichzeitig entstehende Oxydationsproducte nicht möglich gewesen wäre, wie aus nachstehendem Schema klar ersichtlich ist:



Anders steht die Sache, seitdem wir wissen, dass der stickstoffhältige Kern nicht Chinolin, sondern Isochinolin ist. Wir wissen jetzt, dass die Hemipinsäure ihre Entstehung überhaupt nicht dem aromatischen Kerne des Alkaloids verdankt, sondern dem Isochinolinreste und nun erscheint bei einer, der obigen analogen Gruppirung, aber unter Ersatz des Chinolinrestes

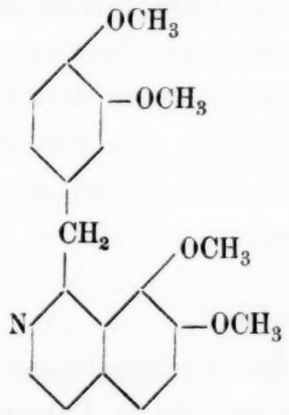
durch Isochinolin die gleichzeitige Bildung von Hemipin- und α-Pyridintricarbonsäure selbstverständlich.

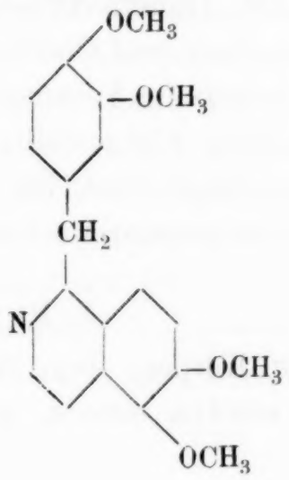


Es ist also die indirecte Verknüpfung der beiden näheren Bestandtheile des Alkaloids im Sinne vorstehender graphischer Formel nicht nur möglich, sondern in hohem Grade wahrscheinlich.

Eines der Hauptargumente, welches für diese und gegen die andere Anschauung spricht, ist die besonders leicht erfolgende Trennung der beiden Gruppen von einander. Ich erinnere z. B. an die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Papaveraldin bei Einwirkung von Kalihydrat einerseits Veratrumsäure, anderseits Dimethoxylisochinolin erhalten wird, ein Verhalten, welches ich schon früher als ein „auffallendes" bezeichnet habe, welches ich aber unter dem Drucke der mir damals bekannten Thatsachen acceptiren musste.

Die neu hinzugekommenen Erfahrungen, welche es gestatten anzunehmen, dass die beiden Reste nicht direct verknüpft sind, erscheinen also geeignet, jede Schwierigkeit in der Erklärung des Vorganges zu beseitigen und wir sind nun wohl berechtigt für das Papaverin eine der beiden nachstehenden Structurformeln aufzu-





stellen, welche sich nur durch die relative Stellung der zwei Methoxyle im aromatischen Kerne des Isochinolins von einander unterscheiden.

Ich hoffe bestimmt, auch die zur vollständigen Aufklärung der Structur des Papaverins noch nothwendige Lösung dieser Stellungsfrage in befriedigender Weise zu finden.

Bemerkt sei, dass auch nach dieser veränderten Structurformel des Papaverins im Moleküle desselben ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht enthalten ist, in Übereinstimmung mit der von mir nachgewiesenen optischen Unwirksamkeit des Alkaloids und im Gegensatze zu der von Hesse behaupteten Activität.

Diese Structurformel kann selbstverständlich nur dann auf Giltigkeit Anspruch machen, wenn alle Spaltungsproducte, welche aus dem Papaverin erhalten wurden, aus derselben in vollkommen glatter Weise sich erklären lassen und wenn deren beobachtete Eigenschaften in völliger Übereinstimmung sind, mit den aus der neuen Formel des Alkaloids nothwendigerweise sich auch ergebenden Änderungen in der Interpretation ihres atomistischen Baues.

Die in Betracht kommenden Substanzen sind folgende:

1. Papaveraldin.
2. Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure.
3. Dimethoxylisochinolincarbonsäure und Dioxyisochinolincarbonsäure (früher Dimethoxylcinchonin- und Dioxycinchoninsäure genannt).
4. Hemipinisoimid und dessen Alkylderivate.

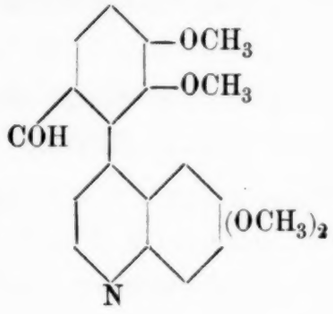
Für die anderen aus Papaverin erhaltenen Substanzen, wie Dimethylhomobrenzcatechin, Veratrumsäure, Protocatechusäure, Hemipinsäure, Dimethoxylisochinolin, Dioxyisochinolin, α-Pyridintricarbonsäure und Cinchomeronsäure ist die Beziehung zum Alkaloide bereits im Vorausgegangenen oder in dem Inhalte der VI. Abhandlung klargestellt, während sie sich für das Hydroproduct des Papaverins, für das Papaverolin und die alkylirten Hemipinaminsäuren von selbst ergibt.

1. Papaveraldin.

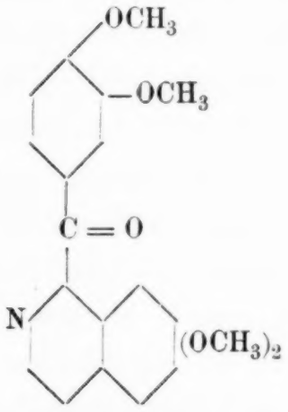
Dieser Körper, dem früher die Structurformel *A* zugeschrieben werden musste, muss, wenn obige Papaverinformel

giltig ist, nach *B* zusammengesetzt sein, wobei auch noch die Frage offen bleibt, ob die Methoxyle des Isochinolins die Stellen (1, 2) oder (3, 4) einnehmen.

A



B



Auch hier bezieht sich die Discussion über die Constitution nur auf den Einen Punkt, ob der Benzolring mit dem Isochinolinkerne direct, analog wie es die Formel *A* darstellt oder durch Vermittlung der Atomgruppe $= C = O$ verbunden ist, oder mit anderen Worten darauf, ob das Papaveraldin als Aldehyd eines Phenylisochinolins oder als ein Phenylisochinolinketon aufzufassen ist. Dass in demselben entweder die Gruppe —COH oder $= C = O$ enthalten ist, geht unzweifelhaft aus dem Umstande hervor, dass es fähig ist, eine Hydrazin- und eine Hydroxylaminverbindung einzugehen, was nur bei Aldehyden und Ketonen möglich ist.

Schon früher wurde als einer der schwerwiegendsten Gründe für die indirecte Bindung des aromatischen mit dem Isochinolinkerne im Papaverin, gerade das Verhalten des Papaveraldins gegen Kalihydrat aufgeführt. Thatsächlich ist der Zerfall der genannten Base, bei Einwirkung von Alkali in Veratrumsäure und Dimethoxylisochinolin, ein der Spaltung von Benzophenon, bei gleicher Behandlung, in Benzoesäure und Benzol, wie sie von Chancel beobachtet wurde, ganz analoger Vorgang, der in der aromatischen Reihe durchaus nicht vereinzelt dasteht, sondern vielmehr einer Gesetzmässigkeit zu entsprechen scheint. So liefert z. B. *p*-Oxybenzophenon nach Doebner und Stackmann beim Schmelzen mit Kali bei möglichst niederer Temperatur, Paraoxybenzoesäure und Benzol, Carbonyldiphenyloxyd spaltet sich in Salicylsäure und Phenol (Merz und Weith).

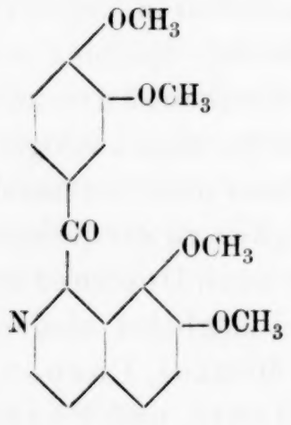
Es bietet also eine ketonartige Structur gar keine Schwierigkeit für die Erklärung des Processes, während es immerhin einem ungewöhnlichen Verhalten zugeschrieben werden müsste, wäre der Benzolring direct mit dem stickstoffhältigen verbunden.

Noch ein anderer Umstand ist aber als Stütze der ketonartigen Structur des Papaveraldin, ins Feld zu führen:

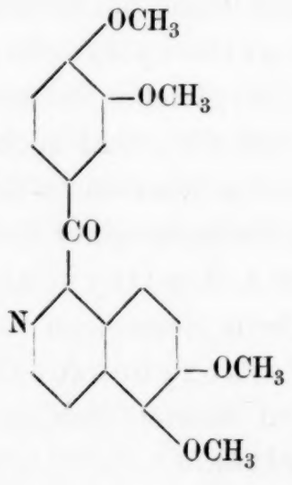
Es ist mir nämlich auf keine Weise gelungen, aus dem Papaveraldin eine einbasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte darzustellen, welche ich für möglich halten musste, so lange ich glaubte, dass dieses ein —COH enthalte. Immer erfolgte Spaltung des Moleküles, was ja für ein Keton bei dessen Oxydation selbstverständlich ist. Es wurde damals als Erklärung für diesen Misserfolg die Meinung ausgesprochen, dass die supponirte Aldehydgruppe im Benzole dieselbe relative Stellung einnehme, wie die Aldehydgruppe der Opiansäure, welche ja bekanntlich auch der Oxydation sehr energischen Widerstand leistet. In der That erscheint diese Argumentation auch plausibel, so lange es keinen anderen Ausweg gibt. Jetzt aber, nachdem als Quelle der Hemipinsäure das Isochinolin erwiesen ist, ist die Annahme eines ketonartigen Baues des Papaveraldins doch ungezwungener und befriedigender und leistet den Thatsachen nach jeder Richtung vollkommen Genüge.

Wir kommen daher zu dem Schlusse, dass die Constitution des Papaveraldins durch eine der nachstehenden Formeln graphisch ausgedrückt werden müsse.

I.



II.



Der Name „Papaveraldin“, der ursprünglich gewählt wurde, um die basische Natur der Substanz und die Gegenwart der Aldehydgruppe anzudeuten, soll, um nicht unnöthigerweise die Literatur mit neuen Namen zu belasten, beibehalten werden, obwohl er den Charakter einer rationellen Bezeichnung nicht mehr in Anspruch nehmen kann.

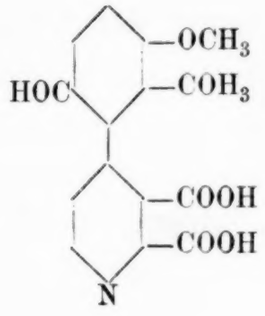
2. Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure.

Während früher für die zweibasische Papaverinsäure

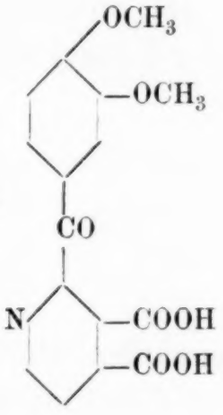
$$C_{16}H_{13}NO_7$$

die Formel *A* angenommen werden musste, gilt nach Analogie mit dem Papaveraldin jetzt die Formel *B*.

A.



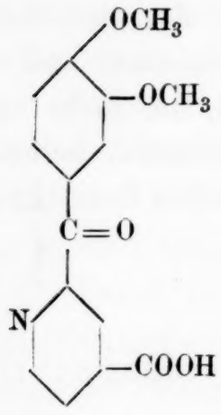
B.



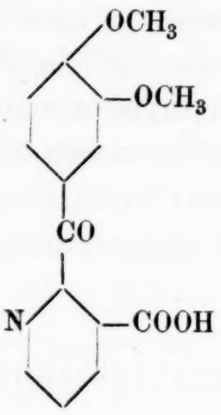
Was vom Papaveraldin bezüglich der Frage gesagt wurde, ob es eine —COH- oder eine =CO-Gruppe enthalte, gilt in demselben Masse auch für die in Rede stehende Säure, von welcher ebenfalls eine Hydrazinverbindung dargestellt ist. Die Papaverinsäure gibt mit Kalihydrat verschmolzen leicht Protocatechusäure, was mit der neuen Formel in glatter Übereinstimmung steht.

Die einbasische Pyropapaverinsäure entsteht beim Erhitzen von Papaverinsäure auf die Temperatur des Schmelzpunktes, unter Abgabe von Einem Moleküle Kohlensäure, aus jedem Moleküle Papaverinsäure. Wenn man sie ableitet von obiger Formel *B*, so kommen zwei mögliche Isomeriefälle in Betracht, je nachdem man annimmt, dass die eine oder die andere Carboxylgruppe abgespalten wird.

I.



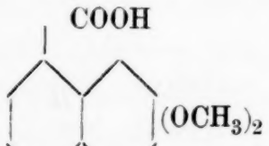
II.



Für die Formel I spricht der Umstand, dass erfahrungsgemäss, mehrbasische Pyridincarbonsäuren beim Erhitzen immer zuerst die dem Stickstoff näher gestellten Carboxyle abgeben.

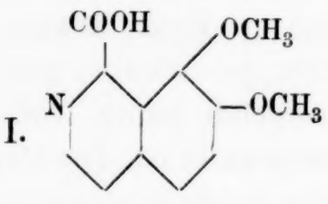
3. Dimethoxylisochinolincarbonsäure.

Früher als Substitutionsproduct der Chinchoninsäure nach folgender Formel aufgefasst,

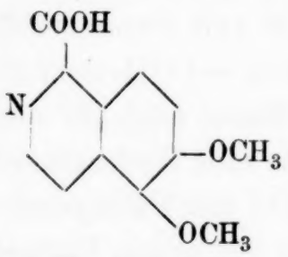


muss der genannten Säure jetzt eine durch die Schemata I oder II dargestellte Constitution zugeschrieben werden;

I.



II.



in ganz analoger Weise ist natürlich die durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhaltene, entmethylirte Säure, die Dioxyisochinolinmonocarbonsäure zu deuten.

Der Umstand, dass bei Oxydation des Papaverins, beziehungsweise Papaveraldins, die Reaction in der Weise verläuft, dass der Kohlenstoff der Methylen- beziehungsweise Carbonylgruppe zum Theile beim Benzolring, unter Bildung von

Veratrumsäure, zum Theile beim Isochinolinkern unter Entstehen der Dimethoxylisochinolincarbonsäure, bleibt, hat nichts Abnormes an sich, und ist ein ähnliches Verhalten schon häufig beobachtet worden.

4. Hemipinisoimid.

Diese Verbindung wurde bei Oxydation des Papaverins immer nur dann beobachtet, wenn während der Reaction durch zeitweisen Zusatz einer Säure die Flüssigkeit neutral erhalten wurde. Es ist dies selbstverständlich, denn es ist bekannt, dass die Substanz sich schon bei längerem Stehen mit kalter verdünnter Kalilauge, rasch und leicht aber beim Erwärmen damit, in Hemipinsäure und Ammoniak spaltet und ebenso natürlich ist es, dass diese ihre Zersetzungsproducte immer dann aufgefunden worden sind, wenn in alkalischer Lösung oxydirt worden war. Ähnliches, aber mit Einschränkung, gilt auch von dem Entstehen der alkylirten Hemipinisoimide, da diese gegen verdünnte Kalilauge etwas beständiger sind. Sie werden daher auch gebildet, wenn bei grosser Verdünnung und nicht zu hoher Temperatur oxydirt wird, ohne dass für Erhaltung der Neutralität der Flüssigkeit gesorgt wird.

Die Bildung von Imiden bei der Oxydation von Alkylhalogenadditionsproducten des Isochinolins scheint auf einer Gesetzmässigkeit zu beruhen, wenigstens habe ich auch als Oxydationsproduct des Isochinolinbenzylchlorids, Benzylphtalimid nachweisen können. Es erscheint auch nicht unwahrscheinlich, dass es gelingen wird, Phtalimid aus Isochinolin zu gewinnen.

Hoogewerff und van Dorpp, die in alkalischer Lösung arbeiteten, konnten die genannte Substanz natürlich nicht erhalten. Über im Gange befindliche Versuche in dieser Richtung hoffe ich demnächst berichten zu können.

Durch vorstehende Auseinandersetzungen hoffe ich dargelegt zu haben, dass die bei früheren Versuchen erzielten Resultate, in voller Übereinstimmung sind mit den in jüngster Zeit neu hinzugekommenen Erfahrungen, welche in so befriedigender Weise die Frage nach der Structur des Papaverins gelöst haben. Ich werde unausgesetzt bemüht sein, die allein in dieser Beziehung noch gestellte Aufgabe, ob nämlich die Methoxyle im Benzolkerne des Isochinolins die Stellungen (1, 2) oder (3, 4) einnehmen, in befriedigender Weise zu erledigen.

Die Derivate des Papaverins, welche, als der so wenig studirten Isochinolinreihe angehörend, ein erhöhtes Interesse für sich beanspruchen können, sollen eingehender untersucht werden.

Bacteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten

von

James Kunz.

Aus dem med.-chem. Laboratorium des Prof. M. Nencki in Bern.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1888.)

Die Bacteriologie, die jüngste Schöpfung der medicinischen Forschung, hat nicht nur bei Medicinern die grösste Aufmerksamkeit erregt, sondern sie dürfte auch das wachsende Interesse der Botaniker und Chemiker immer mehr in Anspruch nehmen. Es war mir daher sehr willkommen, von Herrn Professor Nencki veranlasst zu werden, die vorliegenden Arbeiten auszuführen.

Die Reinculturen des *Bacillus strumitis* sowie des grünen Eiters wurden mir von Herrn Dr. Tavel, dem Entdecker des ersteren, bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Den Bacillus der *Cholera asiatica* erhielt ich von Herrn Professor Brieger in Berlin durch die gütige Vermittlung des Herrn Professor Nencki. Den leuchtenden Microben endlich erhielt ich von Herrn Prof. Lichtheim.

Zu bemerken ist noch, dass alle Culturen vor ihrer Verarbeitung mittelst des von Petri abgeänderten Koch'schen Plattenverfahrens auf ihre Reinheit geprüft wurden.

I. Über den Bacillus strumitis Tavel.

Nach den persönlichen Mittheilungen des Entdeckers, Dr. Tavel in Bern, wurde dieser Bacillus bei zwei Strumitiden in der Punctionsflüssigkeit der Struma cystica gefunden, und beide Male betraf es Leute, die heftige febrile Darmkatarrhe überstanden hatten. Auch bei Thieren wurde er bei gewissen Abscessen gefunden, hier aber überwiegend in der Form von Diplococcen, während er sonst auch in Rasen oder Ketten geordnet

angetroffen wird. Seine Länge variirt zwischen 1 bis 1·5 μ und die Breite zwischen 0·5 bis 0·6 μ.

Auf Koch'scher Fleischwasserpeptongelatine wächst der Bacillus sehr gut und verflüssigt dieselbe nicht. Auf Agar und besonders zuckerhaltiger Agar ist sein Wachsthum ganz charakteristisch, dasselbe schreitet rasch vorwärts und es werden Gasblasen gebildet, welche oft so gross und so zahlreich sind, dass die Agar in Reagenzgläsern theilweise in die Höhe gehoben wird. Auch auf Kartoffeln gedeiht er ganz gut, nur bietet er da keine charakteristischen Merkmale dar. Auf allen Nährböden, wo er bis jetzt cultivirt wurde, entwickelte er nie einen üblen oder sonst eigenthümlichen Geruch. Der Bacillus ist äusserst beweglich. Was seine Färbung betrifft, so ist dieselbe ziemlich schwierig, am besten gelingt sie noch mit alkalischer Methylenblaulösung nach Löffler's Methode.

Um allfällige Producte dieses Bacillus zu untersuchen, züchtete ich denselben vorerst in 5procentiger Fleischwasserpeptongelatine, welcher noch 5% Traubenzucker beigegeben war. Bevor die Culturen in den Brütofen gestellt wurden, hatten sie mehrere Tage bei Zimmertemperatur gestanden und auch da schon zahlreiche Gasblasen erzeugt. Um das auf diese Weise gebildete Gas zu untersuchen, wurden Culturen in besonderen Kolben angelegt, deren Hals in eine nach unten gebogene Röhre ausgezogen war und welche seitlich ein kurzes Rohr angeschmolzen hatten, um die Impfung zu ermöglichen.

Unmittelbar nach der Inficirung wurde dieses seitliche Rohr zugeschmolzen. Um das gebildete Gas auszutreiben, brauchten die Kolben einfach erwärmt zu werden. Durch die Analyse wurde das Gas als Kohlensäure erkannt. Die mittelst Barythydratlösung auf titrimetrischem Wege bestimmte Menge derselben zeigte an, dass 140·0 g inficirte Gelatine, welcher nur 2% Traubenzucker beigegeben war, und welche nur drei Tage bei Zimmertemperatur und zuletzt zwölf Stunden bei 32° gestanden hatte, 0·0149 g reine CO_2 producirt hatte.

Die Thatsache, dass Strumitisculturen schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit deutlich eine saure Reaction zeigten, trotzdem die Nährgelatine vor der Inficirung stets schwach alkalisch gemacht wurde, bewies die Bildung einer Säure. Um dieselbe

einer Analyse unterwerfen zu können, wurden Culturen in Nährgelatine angelegt, welche 5% Traubenzucker enthielt. Nachdem dieselben einige Zeit im Brutofen gestanden hatten, wurden sie folgendermassen verarbeitet. Die Masse wurde mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt, um allfällig gebildete Salze zu zerlegen, und so viel destillirtes Wasser hinzugefügt, bis sie flüssig wurde. Hierauf wurde erwärmt, filtrirt und mit Äther ausgezogen. Derselbe hinterliess nach seinem Abdunsten eine gelbliche Flüssigkeit, welche nun mit überschüssigem Zinkoxyd gekocht, filtrirt und zur Krystallisation eingeengt wurde. Die Krystalle zeigten, unter dem Mikroskope betrachtet, die für Zinklactat charakteristischen, aus feinen Prismen bestehenden Krusten und Rosetten. Eine kleine Menge davon verbrannt, entwickelte den für Zinklactat specifischen Geruch. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Krystallwassergehalt bestimmt, welcher ergab, dass hier die gewöhnliche Gährungsmilchsäure vorlag, was auch durch die nachherige Zinkbestimmung bestätigt wurde. Durch das mehrmalige Umkrystallisiren ging ein guter Theil des Lactates verloren, so dass die aus circa 1500·0 *g* Culturen gewonnene Menge Zinklactat schliesslich nur noch 0·353 *g* betrug.

Um die Milchsäure leichter und in grösserer Menge zu erhalten, wurde ein Substrat combinirt, von dem zu hoffen war, dass es diesem Zwecke entsprechen würde. Dasselbe enthielt in 100 cm^3 Wasser

0·25 % Pepton
0·135 % NaCl und
5·0 % Traubenzucker.

Zur Bindung der entstandenen Säure wurde noch Calciumcarbonat beigegeben, da bekanntlich fast alle Microben bei Gegenwart freier Säure nicht weiter vegetiren können. Nachdem die sterilisirte Flüssigkeit geimpft war, wurde sie in den Brutofen gestellt, wo sich die Microben in diesem speciellen Nährmedium rasch vermehrten. Es entwickelten sich reichlich Gasblasen und nach acht Tagen war das Calciumcarbonat völlig gelöst. Die Massen wurden hierauf nach dem oben angegebenen Verfahren verarbeitet. Der Äther hinterliess jedoch dieses Mal bei seinem Verdunsten neben einer öligen gelben Flüssigkeit

angetroffen wird. Seine Länge variirt zwischen 1 bis 1·5 μ und die Breite zwischen 0·5 bis 0·6 μ.

Auf Koch'scher Fleischwasserpeptongelatine wächst der Bacillus sehr gut und verflüssigt dieselbe nicht. Auf Agar und besonders zuckerhaltiger Agar ist sein Wachsthum ganz charakteristisch, dasselbe schreitet rasch vorwärts und es werden Gasblasen gebildet, welche oft so gross und so zahlreich sind, dass die Agar in Reagenzgläsern theilweise in die Höhe gehoben wird. Auch auf Kartoffeln gedeiht er ganz gut, nur bietet er da keine charakteristischen Merkmale dar. Auf allen Nährböden, wo er bis jetzt cultivirt wurde, entwickelte er nie einen üblen oder sonst eigenthümlichen Geruch. Der Bacillus ist äusserst beweglich. Was seine Färbung betrifft, so ist dieselbe ziemlich schwierig, am besten gelingt sie noch mit alkalischer Methylenblaulösung nach Löffler's Methode.

Um allfällige Producte dieses Bacillus zu untersuchen, züchtete ich denselben vorerst in 5procentiger Fleischwasserpeptongelatine, welcher noch 5% Traubenzucker beigegeben war. Bevor die Culturen in den Brütofen gestellt wurden, hatten sie mehrere Tage bei Zimmertemperatur gestanden und auch da schon zahlreiche Gasblasen erzeugt. Um das auf diese Weise gebildete Gas zu untersuchen, wurden Culturen in besonderen Kolben angelegt, deren Hals in eine nach unten gebogene Röhre ausgezogen war und welche seitlich ein kurzes Rohr angeschmolzen hatten, um die Impfung zu ermöglichen.

Unmittelbar nach der Inficirung wurde dieses seitliche Rohr zugeschmolzen. Um das gebildete Gas auszutreiben, brauchten die Kolben einfach erwärmt zu werden. Durch die Analyse wurde das Gas als Kohlensäure erkannt. Die mittelst Barythydratlösung auf titrimetrischem Wege bestimmte Menge derselben zeigte an, dass 140·0 g inficirte Gelatine, welcher nur 2% Traubenzucker beigegeben war, und welche nur drei Tage bei Zimmertemperatur und zuletzt zwölf Stunden bei 32° gestanden hatte, 0·0149 g reine CO_2 producirt hatte.

Die Thatsache, dass Strumitisculturen schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit deutlich eine saure Reaction zeigten, trotzdem die Nährgelatine vor der Inficirung stets schwach alkalisch gemacht wurde, bewies die Bildung einer Säure. Um dieselbe

einer Analyse unterwerfen zu können, wurden Culturen in Nährgelatine angelegt, welche 5% Traubenzucker enthielt. Nachdem dieselben einige Zeit im Brutofen gestanden hatten, wurden sie folgendermassen verarbeitet. Die Masse wurde mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt, um allfällig gebildete Salze zu zerlegen, und so viel destillirtes Wasser hinzugefügt, bis sie flüssig wurde. Hierauf wurde erwärmt, filtrirt und mit Äther ausgezogen. Derselbe hinterliess nach seinem Abdunsten eine gelbliche Flüssigkeit, welche nun mit überschüssigem Zinkoxyd gekocht, filtrirt und zur Krystallisation eingeengt wurde. Die Krystalle zeigten, unter dem Mikroskope betrachtet, die für Zinklactat charakteristischen, aus feinen Prismen bestehenden Krusten und Rosetten. Eine kleine Menge davon verbrannt, entwickelte den für Zinklactat specifischen Geruch. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Krystallwassergehalt bestimmt, welcher ergab, dass hier die gewöhnliche Gährungsmilchsäure vorlag, was auch durch die nachherige Zinkbestimmung bestätigt wurde. Durch das mehrmalige Umkrystallisiren ging ein guter Theil des Lactates verloren, so dass die aus circa 1500·0 *g* Culturen gewonnene Menge Zinklactat schliesslich nur noch 0·353 *g* betrug.

Um die Milchsäure leichter und in grösserer Menge zu erhalten, wurde ein Substrat combinirt, von dem zu hoffen war, dass es diesem Zwecke entsprechen würde. Dasselbe enthielt in 100 cm^3 Wasser

0·25 % Pepton
0·135 % NaCl und
5·0 % Traubenzucker.

Zur Bindung der entstandenen Säure wurde noch Calciumcarbonat beigegeben, da bekanntlich fast alle Microben bei Gegenwart freier Säure nicht weiter vegetiren können. Nachdem die sterilisirte Flüssigkeit geimpft war, wurde sie in den Brutofen gestellt, wo sich die Microben in diesem speciellen Nährmedium rasch vermehrten. Es entwickelten sich reichlich Gasblasen und nach acht Tagen war das Calciumcarbonat völlig gelöst. Die Massen wurden hierauf nach dem oben angegebenen Verfahren verarbeitet. Der Äther hinterliess jedoch dieses Mal bei seinem Verdunsten neben einer öligen gelben Flüssigkeit

noch sehr schön ausgebildete makroskopische Krystalle, welche eine schwach gelbe Farbe hatten und sauer schmeckten. Dieselben wurden abfiltrirt, umkrystallisirt und deren Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag bei 180°. Auf dem Platinblech verbrannt, entwickelte die Substanz zu Husten reizende Dämpfe und hinterliess keinen Rückstand. Unter dem Mikroskope zeigten die Krystalle die für Bernsteinsäure angezeigten monoklinen Prismen und Tafeln. Die Krystalle waren in NH_3 leicht löslich und eine neutralisirte Lösung gab mit Fe_2Cl_6 einen röthlichbraunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd. Aus 1500·0 *g* Nährlösung betrug die allein auf diese Weise mit Äther ausgezogene Menge Bernsteinsäure 1·57 *g*.

Das Filtrat, welches noch die Milchsäure enthielt, wurde vorerst von der gelösten Bernsteinsäure mittelst Eisenchlorid befreit. Hierauf wurde das Zinklactat dargestellt, welches 1·77 *g* betrug.

Um die Wirkung dieses interessanten und erst in neuester Zeit entdeckten Bacillus auf Milch zu studiren, wurde eine gewisse Quantität Milch mit Beobachtung aller nöthigen Cautelen während acht Tagen sterilisirt, und nachdem dieselbe während dieser Zeit ganz unverändert geblieben war, am neunten Tage inficirt. Um jeder Täuschung vorzubeugen, wurden endlich einige, auf gleiche Weise sterilisirte, aber nicht geimpfte Kolben Milch mit den ersteren in den Vegetationsapparat gestellt. Die Bacillen vermehrten sich in diesem Nährsubstrat, ohne dass sie jedoch die Milch zum Gerinnen brachten oder ihre Reaction veränderten, auch konnte kein auffallender Geruch bemerkt werden.

II. Über den Bacillus pyocyaneus.

Dieser Microbe ist die Ursache der blauen oder auch grünen Färbung des Eiters, welche oft ganz plötzlich auftritt. Deutsche Bacteriologen beschreiben ihn als ein kleines, schlankes Stäbchen, während ihn Crookshank als einen Micrococcus erwähnt, ohne indessen seine Grösse anzugeben. In jüngeren Reinculturen fand ich ebenfalls nur feine dünne Bacillen, welche sehr beweglich und oft zu zwei oder drei aneinandergereiht sind. Vorgenommene Messungen haben ergeben, dass der durchschnittliche Längsdurchmesser 3·2 μ und der Dickendurchmesser 0·8 μ

beträgt. In zwei und drei Monate alten Gelatineculturen dagegen fand ich wirklich molecularbewegliche, stark lichtbrechende Kügelchen und einzelne Stäbchen, welche letzteren an ihren beiden Enden etwas verdickt waren und an diesen Stellen ebenfalls hellglänzende, scharf contourirte Gebilde enthielten, die wohl nur als Sporen zu deuten sind. Auf frische Fleischpepton-Gelatine überimpft, wachsen aus diesen Sporen in kurzer Zeit bewegliche Stäbchen aus.

Das Pyocyanin hat bereits eine umfängliche Literatur. — Ausser den Arbeiten von Fordos, „Comptes rendus“ t. LI 1859, welcher zuerst den Farbstoff krystallinisch erhielt, und später von Girard, „Deutsche Zeitschrift für Chirurgie“ 1876, wären noch zu erwähnen die Abhandlungen von Wasserzug, „Annales de l'institut Pasteur“ 1887 und von Dr. Paul Ernst in der Zeitschrift für Hygiene 1887, II. Band.

Nichtsdestoweniger ist über die nähere Zusammensetzung desselben noch sehr wenig bekannt. Da die Ausbeute an Farbstoff aus Compressen und anderen Verbandstücken nur eine sehr geringe war, so beschloss ich, um einigermassen wägbare Mengen davon zu erhalten, künstliche Culturen auf Nährgelatine in grösserem Massstabe anzulegen. Die geimpfte Gelatine liess ich jeweilen 3—4 Tage bei Zimmertemperatur und hierauf eine Woche lang bei 35° im Thermostaten stehen. Sie wurde in wenigen Tagen verflüssigt und hatte eine schön grüne, fluorescirende Farbe angenommen. Bis jetzt wurde immer angenommen, dass die Farbstoffe des blauen und grünen Eiters die nämlichen seien. In der That konnten in diesen grünen Culturen nach dem gleichen Verfahren, welches Girard angegeben hatte, um die Farbstoffe des blauen Eiters zu isoliren, ebenfalls die beiden, in dem blauen Eiter enthaltenen Körper, nämlich Pyocyanin und Pyoxanthose erhalten werden. Auch der für diesen Eiter specifische Geruch, dem Weissdorn nicht unähnlich, war deutlich bemerkbar. Allein nach der Isolirung der beiden genannten Farbstoffe behielt die Flüssigkeit noch immer einen grünen Schimmer, und nach Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak bot die beim durchfallenden Licht gelbe Flüssigkeit, beim auffallenden Licht eine prachtvolle grüne Fluorescenz dar, ganz ähnlich dem Fluorescin der Phtalsäure. Dieser fluorescirende Körper ist

nur in Wasser und Alkohol löslich und wird durch Kochen nicht zerstört. Durch Äther, Petroläther oder Amylalkohol lässt er sich nicht ausziehen. Concentrirtere Lösungen davon lassen nur die rothen und grünen Lichtstrahlen durch, beim Verdünnen hellt sich aber das ganze Spectrum auf, ohne dass bestimmte dunkle Linien auftreten. An eine Reindarstellung dieses Farbstoffes ist wohl nicht zu denken, weil er nur in ganz minimalen Mengen vorkommt.

Um das Pyocyanin in reinem Zustande zu erhalten, wurde die aus Chloroform auskrystallirte Base von Neuem in wenig Chloroform gelöst, und diese Lösung in alkoholfreien Äther hineinfiltrirt; dadurch fällt das Pyocyanin fast vollständig aus, während die anhaftende Pyoxanthose (sammt den andern allfälligen Verunreinigungen) in dem Äther sich löst. Das auf diese Weise erhaltene Pyocyanin ist durchaus nicht hygroskopisch, wie das nach der Girard'schen Methode erhaltene Präparat. Trotzdem ich über 6 Kilo Nährlösungen verarbeitet hatte, betrug schliesslich die Ausbeute an Pyocyanin nur wenige Centigramm, so dass ich zur Erleichterung für spätere Untersuchungen das Material nur zur qualitativen Prüfung verwendet habe. Erhitzt man das auf obige Weise gereinigte Pyocyanin mit metallischem Natrium, so tritt zuerst ein der Pyoxanthose ähnlicher Geruch auf, welcher bald durch einen an verbranntes Eiweiss erinnernden Geruch verdrängt wird. Hiebei bildet sich ein gelbes Sublimat. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und ein Theil davon mit oxydhaltiger Ferrosulfatlösung erwärmt und darauf Salzsäure hinzugegeben, worauf sogleich ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau gebildet wurde, welcher die Anwesenheit von Stickstoff bewies.

Ein anderer Theil der Lösung wurde mit einigen Tropfen einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Die für Schwefel angezeigte violettrothe Farbe trat augenblicklich ein. Darnach wäre das Pyocyanin nicht allein stickstoff-, sondern auch schwefelhaltig, und die Feststellung seiner procentischen Zusammensetzung wird durch diesen Umstand noch complicirter.

Nach einer Mittheilung von Ledderhose (Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden 1887 S. 295) ist das Pyocyanin — zwei Kohlenwasserstoff- und zwei Stick-

stoffbestimmungen der prikrinsauren Verbindung zufolge — nach der Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ (in dem Tageblatt ist wohl durch einen Druckfehler $C_{14}H_{14}N_2C$ angegeben) zusammengesetzt. Eine ausführlichere Mittheilung darüber wird an anderer Stelle in Aussicht gestellt. Wird der Bacillus pyocyaneus in 2% zuckerhaltiger Gelatine cultivirt, so nehmen die Culturen ebenfalls eine grüne Farbe an, bilden dabei aber keine Gasblasen. Ist die Verflüssigung der zuckerhaltigen oder gewöhnlichen Nährgelatine schon sehr vorgeschritten, so sinkt die Hauptmasse der gebildeten Bacterienwucherungen in dicken, weisslichen und schleimigen Fäden zu Boden, während die darüber befindlichen Schichten sich entfärben und nur auf der Oberfläche noch eine grüne Zone bleibt. Schüttelt man aber solche Culturen mit Luft, so tritt die grüne Farbe augenblicklich wieder auf und bleibt auch während einiger Stunden. Aus diesem Verhalten lässt sich schliessen, dass das grüne Pigment höchst wahrscheinlich aus einer chromogenen, von den Bacterien gebildeten Substanz durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft producirt wird. Das Pigment selbst fehlt in den Zellen der Bacterien. Sammelt man die zusammengeballten Bacterienmassen älterer Culturen, so erscheinen dieselben rein weiss und es lässt sich kein Farbstoff aus ihnen darstellen.

In Gelatineculturen verschwindet die grüne Farbe bei Zimmertemperatur allmälig nach zehn bis fünfzehn Wochen und macht einem dunklen rothbraunen Farbenton Platz. Der specifische Geruch ist in solchen Culturen völlig verschwunden und die Reaction stark alkalisch, ohne dass ein besonderer Geruch bemerkbar wäre. Schüttelt man mit Chloroform aus, so nimmt dasselbe keine Farbstoffe mehr auf, dieselben scheinen völlig zersetzt zu sein. Eine Überimpfung mit solchen ganz rothbraun gewordenen Culturen gelingt nicht mehr. Agarculturen dagegen behalten die grüne Farbe bedeutend länger.

In der beim Bacillus strumitis angegebenen Zucker-Pepton-Nährlösung wachsen die Bacillen ganz gut, das Substrat bleibt aber völlig farblos. Die Eigenschaft, Farbstoff zu produciren, haben aber solche Bacillen nicht für die Dauer eingebüsst. Bringt man sie in ein der Farbstoffbildung günstiges Medium, wie Gelatine

oder Agar, so tritt die chromogene Function in wenigen Stunden wieder ein.

Die weiter unten zu erwähnende Pancreasnährlösung ist ein ganz guter Nährboden, sowohl für das Wachsthum dieser Bacterien, als auch für die Farbstoffbildung.

In sterilisirter Milch ruft der Bacillus pyocyaneus schon am zweiten Tage eine gelblich grüne Farbe hervor, welche intensiv grün wird, sobald man ein paar Tropfen Ammoniak zusetzt.

III. Über das Bacterium phosphorescens.

Eine Reincultur dieses photogenen Microben wurde mir von Professor Lichtheim gütigst übermacht und ich stellte mir die Aufgabe, einigen Aufschluss über das Wesen dieses Schizomyceten zu erhalten, und wo möglich das leuchtende Princip näher zu untersuchen.

In der Literatur findet sich schon 1830 eine Abhandlung von Michaelis, „Über die Phosphorescenz der Nordsee“ und in Gilb. Ann. 1861 gibt Tuckey an, dass eine „schleimartige organische Substanz“ die Ursache des Meerleuchtens sei. 1875 machte Pflüger Mittheilungen „Über die Phosphorescenz lebender Organismen“ und Nüesch, „Über phosphorescirendes Fleisch“ Gaea 1877. Ferner beschreibt Lassar „Die phosphorescirenden Micrococcen“, Pflüg. Arch. XXI. 1880, und Nüesch, „Die leuchtenden Bacterien“ 1885. Ludwig liefert in seiner Publication „Die bisherigen Untersuchungen über photogene Bacterien“, Centralblatt für Bacteriologie 1877 den Beweis, dass es verschiedene leuchtende Bacterien gibt, und Fischer, Centralblatt für Bacteriologie 1888, berichtet: „Über einen neuen lichtentwickelnden Bacillus“, den er im westindischen Ocean angetroffen hat. Eine ganz kurze Darstellung der wichtigsten Thatsachen der neueren Forschungen auf diesem Gebiete findet sich in der „Revue critique des bactéries phosphorescentes“ Annales Pasteur 1887.

Wie es jetzt feststeht, lassen sich die photogenen Bacterien schon zum Theil durch die Farbe ihres Leuchtens unterscheiden. So ist das Licht des Bacterium Pflügeri weiss, dasjenige des Bacillus phosphorescens Fischeri bläulich, während das Licht des Bacterium phosphorescens entschieden einen grünlichen

Farbenton hat. Einige dieser Microben verflüssigen die Gelatine, andere nicht. Zu diesen letzteren gehört auch das Bacterium phosphorescens. Dasselbe bildet eigentliche Kurzstäbchen; der eine Durchmesser der Zellen übertrifft den andern nur um Weniges, so dass man auf den ersten Blick glauben könnte, Kokken vor sich zu haben, bei genauer Einstellung sieht man aber, dass die Zellen nicht isodiametrisch sind. Nach meinen Messungen beträgt der längere Durchmesser 1·3 bis 1·9 μ, der kürzere 1·1 bis 1·7 μ. Die einzelnen Individuen sind von einer deutlich wahrnehmbaren Zoogloeahülle umgeben und beweglich. Sie bilden keine längeren Verbände, sind aber nicht selten zu zweien verbunden. Es gelang mir, sie nach der Gramm'schen Methode und noch besser mit Ziehl'scher Lösung — Erwärmen des Deckglases auf dem Wasserbade 5 Minuten lang in der Lösung und nachheriges Entfärben mit Alkohol — zu färben. Um einigen Aufschluss über das Wesen dieses Microben zu erhalten und wo möglich die leuchtende Substanz zu isoliren, legte ich zuerst Culturen in Fleischwasserpeptongelatine an. Bei Zimmertemperatur beginnt das Wachsthum bei Stichculturen am zweiten oder dritten Tage sichtbar zu werden, indem sich an der Oberfläche vom Stich aus eine weisse dünne Haut bildet, die sich nur langsam ausbreitet und im Dunkeln leuchtet. Längs des Impfstiches ist das Wachsthum kaum zu bemerken, falls nicht zufällig eine dicke Impfnadel einen Kanal gebildet hat, der mit der Atmosphäre communicirt, in welchem Falle sich auch längs des Kanals ein weisser Überzug bildet. Dieses ausschliessliche Oberflächenwachsthum beweist deutlich, dass das Bacterium zu den Aeroben gehört.

Erwärmt man eine Cultur in der hohlen Hand bis die Gelatine schmilzt und die Bacterien zu Boden fallen, so hört alles Leuchten auf, während die Bacterien noch lebensfähig bleiben und, auf neue Nährmedien übertragen, dort wieder leuchten. Es scheint somit das Leuchtvermögen vom freien Zutritt des Sauerstoffes abhängig zu sein.

Auf Gelatine mit 2% Traubenzucker wächst dieser Microbe ebenfalls, leuchtet und bildet kleine Gasblasen.

Auf Gelatine cultivirt, bleibt das Bacterium phosphorescens monatelang lebensfähig und sogar 3 Monate alte Culturen leuch-

ten noch ganz deutlich. Da wie vorhin angedeutet, das Wachsthum auf Gelatine ziemlich beschränkt ist, so versuchte ich, ein diesem Bacterium wahrscheinlich besser zusagendes Substrat herzustellen, indem ich durch Auflösen des käuflichen Meersalzes in destillirtem Wasser 2-, 3- und 4procentige Meersalzlösungen unter Zusatz von je $^1/_4$ Procent Pepton herstellte und dieselben in gewohnter Weise sterilisirte. Solche Lösungen reagiren völlig neutral, wie überhaupt alkalische Reaction des Nährsubstrates, z. B. der Gelatine, durchaus nicht nothwendig ist. Ich übertrug nun Microben von der Gelatine in diese Lösungen und liess die Kolben bei Zimmertemperatur stehen. Nach 20 Stunden mikroskopirte ich und fand zu meinem Erstaunen, dass in diesem Nährmedium, wo die Bacterien nach allen Seiten ungehindert und unbeschränkt wachsen konnten, die eingesäten kokkenähnlichen Gebilde zu dicken Stäbchen ausgewachsen waren, welche meist in der Zweitheilung begriffen waren und sich lebhaft bewegten. Die durchschnittliche Länge dieser Stäbchen beträgt 2 bis 2·9 μ, ihre Dicke 0·9 bis 1·2 μ. Die Eigenschaft auf einigen Substraten in rundlicher Form und in anderen, wo sie sich frei bewegen können, als Stäbchen zu wachsen, ist übrigens z. B. auch den Friedländer'schen Pneumoniekokken eigen.

Alle Meerwasserculturen und besonders die 3- und 4procengen, leuchteten schon am Tage nach ihrer Aussaat ganz deutlich, und nach 3 Tagen war das Leuchten so stark, dass die Zeiger einer Taschenuhr sammt dem Secundenzeiger ganz deutlich abgelesen werden konnten, sobald man dieselbe in die Nähe eines Kolbens brachte.

Das Licht ist bedeutend intensiver als dasjenige aller mir bekannten phosphorescirenden unorganischen Körper. Sogar die Lichtstärke einer Lösung von Lophin in Amylalkohol unter Zusatz von caustischem Kali erreicht bei weitem nicht diejenige solcher Culturen. Beim Schütteln nimmt die Lichtstärke ganz bedeutend zu, weil dadurch der Sauerstoff der Luft direct mit den unteren Schichten in Berührung kommt. Als beim Schütteln einmal ein Wattepfropf benetzt wurde, leuchtete derselbe ebenfalls für mehrere Tage. Auf 0° abgekühlt, nimmt das Leuchtungsvermögen nur ganz wenig ab; erwärmt man während weniger Augenblicke auf 35°, so verschwindet alles Leuchten, kehrt aber

beim Abkühlen wieder, dauert jedoch das Erwärmen auf 35° etwa eine Viertelstunde, so büssen die Culturen ihr Leuchtvermögen dauernd ein.

Macht man von einer leuchtenden Meerwassercultur einen „hängenden Tropfen“ und betrachtet denselben bei völliger Dunkelheit unter dem Mikroskope, so ist das Licht der einzelnen Bacterien nicht stark genug, um wahrgenommen zu werden, hingegen sieht man das Leuchten des ganzen Tropfens so deutlich, dass man die Ränder desselben sehr gut wahrnehmen kann, wenn man das Präparat auf dem Objecttische verschiebt.

Nach 2 bis 3 Wochen verlieren die Culturen ihre Leuchtkraft allmälig, indem sie eine gelbe Trübung erleiden, ohne dass die neutrale Reaction sich verändert oder ein Geruch sich bemerkbar macht. Nach mehreren Wochen hört das Leuchten ganz auf, ohne dass die Bacterien absterben.

Das Leuchtvermögen des Bacterium phosphorescens ist von einer vorausgegangenen Insolation völlig unabhängig, indem Culturen, welche ich sogleich nach der Impfung im Dunkeln gehalten hatte, ebenso stark leuchteten wie solche, welche dem Tageslicht ausgesetzt gewesen waren.

Schüttelt man leuchtende Meerwasserculturen mit Äther, Alkohol, Amylalkohol, Benzol oder Chloroform, so verschwindet das Leuchten augenblicklich, sowie auch beim Mischen mit verdünnten Säuren, wie: Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure. Bringt man Mandelöl zu den erwähnten Culturen und schüttelt, so erleidet das Leuchten keinen Abbruch, auch kleine Quantitäten einer schwachen Natriumcarbonatlösung bewirken keine Veränderung, während durch Zusatz einer concentrirten Lösung das Leuchten ebenfalls verschwindet. Es muss somit das Leuchten des Bact. phosphorescens ein vitaler Process sein, da alle Reagentien, welche das Zellprotoplasma tödten, auch zugleich das Leuchten vernichten. Der leuchtende Stoff lätst sich demnach nicht isoliren.

Ich versuchte auch dieses halophile Bacterium in anderen Salzlösungen zu cultiviren. Zu diesem Zwecke bereitete ich 3procentige Lösungen von Chlornatrium, von Magnesiumsulfat und von Natriumsulfat, welche noch jeweilen $^1/_4$ Procent Pepton

enthielten. In allen drei Substraten wuchs der Pilz gut und die prächtige Phosphorescenzerscheinung trat auch hier ein.

Wenn die Reinheit der Culturen nicht in Betracht kommt und man nur das Leuchten haben will, so ist es nicht einmal nothwendig, die Salzlösungen zu sterilisiren, sobald sich aber die Fäulniss des Peptons bemerkbar macht, verschwindet das Leuchten.

Impfungen auf Urin gelangen mir ebenfalls, dagegen kommt das Bacterium in sterilisirtem Quellwasser nicht fort.

Sterilisirte Milch inficirte ich mit Erfolg mit Stäbchen aus einer Meerwassercultur. Wegen ihrer Undurchsichtigkeit leuchtete sie aber bei weitem nicht so intensiv wie die Salzlösungen. Unter dem Mikroskope sah ich ausschliesslich rundliche Formen des Microben sich zwischen den Milchkügelchen bewegen, als ich aber davon in künstliches Meerwasser aussäete, wuchsen sie wieder zu Stäbchen aus.

IV. Zur Kenntniss des Koch'schen Kommabacillus.

Der unzweifelhafte Erreger der Cholera asiatica ist heutzutage sogar dem grossen Publicum unter dem Namen Koch'scher Kommabacillus bekannt. Dass diese Bacillen nicht als solche die gefürchteten Zustände im menschlichen Organismus hervorrufen, wie z. B. die Tuberkelbacillen, sondern dass sie toxisch wirkende Stoffe produciren, ist wohl mit Bestimmtheit anzunehmen. Auf peptonhaltiger Bouillon und in Nährgelatine rufen die Cholerabacillen solche chemische Vorgänge hervor, wie sie bis jetzt noch von keinen andern Bacterien beobachtet worden sind, und welche in neuerer Zeit von Bujwid zu einer Cholerareaction benutzt worden und sogar zur Diagnose empfohlen wurden.

Trotz der zahlreichen Versuche, die toxischen Stoffe zu isoliren, sind bis jetzt noch keine sicheren Resultate darüber bekannt. Ohne Zweifel übt auch die Verschiedenheit der Nährsubstrate einen sehr grossen Einfluss auf die Bildung der Ptomaïne aus. Um eine reichlichere Production toxischer Stoffwechselproducte zu erhalten, glaubte ich ein Nährsubstrat herstellen zu müssen, welches dem von den Bacillen im menschlichen Organismus bevorzugten Nährboden am nächsten steht. Nun ist es aber erwiesen, dass bei Cholera asiatica der Dünndarm, und zwar die

untere Hälfte, der eigentliche Mittelpunkt der pathologischen Vorgänge ist, und bei Choleraleichen soll sich der Dünndarminhalt sehr oft nahezu als Reincultur von Kommabacillen erweisen. Die gewöhnlichen Nährmedien, wie Fleischbrei, Bouillon oder Fleichwasserpeptongelatine waren nicht zweckentsprechend und ich bereitete desshalb eine Nährflüssigkeit, welche dem Dünndarminhalt ziemlich nahe kommt, und welche mit einigen Abänderungen nach einer Vorschrift hergestellt war, welche Herr Prof. Nencki in seiner Schrift „Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pancreas" mittheilt. Das Verfahren war folgendes: 300 *g* trockenes Serumeiweiss und vier frische, fein zerhackte Ochsenpancreasdrüsen wurden mit 6 *l* Wasser bei Bruttemperatur während 16 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde die Masse mit Essigsäure schwach angesäuert, erwärmt und durch ein Tuch colirt. Die Flüssigkeit wurde nun mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, filtrirt und in gewohnter Weise sterilisirt. Eine solche Nährflüssigkeit riecht dem Dünndarminhalt sehr ähnlich und ist fast farblos, so dass man das Wachsen von Bacterien sehr leicht wahrnehmen kann. Die Cholerabacillen wachsen darin sehr rasch und trüben die klare Flüssigkeit schon nach wenigen Stunden. Mit solchen Culturen gelingt auch die Cholerareaction sehr gut. Aber auch anderen Bacterien, wie z. B. den Typhusbacillen scheint dieser Nährboden sehr zu behagen.

Um auf Choleraptomaïne prüfen zu können, inficirte ich 3 *l* dieser Pancreasflüssigkeit mit Kommabacillen, liess dieselben während drei Tagen bei 35° stehen und verarbeitete sie hernach nach der von Brieger in seinen „Untersuchungen über Ptomaïne III. Theil" angegebenen Methode. Die Culturen wurden nämlich mit Salzsäure ganz schwach angesäuert und aufgekocht. Alsdann wurde filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft und mit 95%igem Alkohol aufgenommen. Von den niedergeschlagenen Bestandtheilen wurde abfiltrirt, zum Syrup eingedampft und wieder mit Alkohol aufgenommen. Diese Procedur wurde noch einmal wiederholt und der Auszug mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser aufgenommen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat durch

Soda soweit abgestumpft, bis es nur noch ganz schwach sauer reagirte. Darauf wurde eingedampft und mit absolutem Alkohol erschöpft. Der Alkohol wurde verjagt, der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid ausgefällt. Der Niederschlag war von orangegelber Farbe und krystallinisch. Er wurde aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt. Ein kleiner Theil des Platinsalzes, das aber keineswegs homogen war, und das jedenfalls aus einem Gemenge mindestens zweier Salze bestand, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit, die freie Salzsäure mit Natriumcarbonat sorgfältig abgestumpft, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nachdem der Alkohol verjagt war, wurde 0·01 *g* des Rückstandes einem Frosch subcutan injicirt. Derselbe zeigte aber keine anormalen Symptome. Die gleiche Quantität einer Maus injicirt, bewirkte bei derselben schon nach 5 Minuten Lähmungserscheinungen, welche bald zunahmen. Nach einer Stunde legte sich das Thier auf den Bauch und war nicht mehr fähig, sich fortzubewegen. Nach zwei Stunden trat der Tod ein.

Einem Kaninchen, das 1100 *g* wog, wurden 0·02 *g* der nämlichen Substanz injicirt. Nach zwei Stunden bekam dasselbe heftigen Speichelfluss, wurde sehr träge und es trat profuse Diarrhoe ein. Später erholte sich das Thier wieder und blieb dauernd gesund.

Nachdem also durch Thierversuche die Gegenwart eines giftigen Ptomaïnes erwiesen wurde, suchte ich durch wiederholte Krystallisation des Gemisches ein homogenes Salz darzustellen. Dies gelang mir insofern, als der in Wasser am schwersten lösliche Theil der Chloroplatinate nach dreimaligem Umkrystallisiren ein homogenes, in rhombischen Blättchen krystallisirendes Salz lieferte. Das lufttrockene Salz verlor bei 100—105° nichts an Gewicht und ergab bei der Verbrennung folgende Resultate:

0·2238 *g* der Substanz ergaben

CO_2..... 0·0800 *g*

H_2O..... 0·0600 *g*

0·224 *g* hinterliessen beim Glühen 0·0876 *g* Platin = 39·1 %.

Zu einer Stickstoffbestimmung reichte die übrige Menge nicht mehr aus. Der Rest, 0·12 *g* wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Chlorid einem Meerschweinchen subcutan injicirt. Es traten jedoch keine toxischen Erscheinungen auf. Der giftige Körper muss demnach in dem in Wasser leichter löslichen Antheil der Chloroplatinate enthalten sein.

Aus der procentischen Zusammensetzung des analysirten Salzes berechnet sich die Formel $(C_2H_5N)_2, 2HCl\ PtCl_4$. Eine Base von der Zusammensetzung C_2H_5N, als Fäulnissproduct thierischer Gewebe, ist bereits seit längerer Zeit bekannt.

Schreiner beobachtete im Sputum, im menschlichen Sperma, sowie auf anatomischen, in Alkohol aufbewahrten Präparaten, die durch ihre gypsähnliche Krystallform — Combination von prismatischen und pyramidalen Formen — ausgezeichnete Substanz, und stellte durch Analysen fest, dass die Krystalle das phosphorsaure Salz der Base C_2H_5N waren.

Von Schreiner wurde keine Formel für das phosphorsaure Salz aufgestellt. Aus der Analyse von Schreiner lässt sich für das wasserhaltige Salz die Formel

$$PO_4H_3(C_2H_5N)_2 + 4H_2O$$

berechnen. Bei 100° getrocknet, verliert das Salz 3 Molecüle Krystallwasser,

Berechnet	Gefunden
21·09 %	21·15 %

und verlangt dann einen Gehalt von

15·3 % P

und

13·86 % N.

Schreiner fand in dem bei 100° getrockneten Salze

15·3 % P

und

14·03 % N.

In einer soeben erschienenen Mittheilung (Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft XXI. Jahrg. Nr. 4, 1888) haben Ladenburg und Abel constatirt, dass „eine kleine Probe des von Schreiner analysirten Präparates auf dem Platinblech

verbrannt, einen deutlichen anorganischen Rückstand hinterliess, der aus phosphorsaurem Kalk bestand.“ Darauf hin vermutheten die beiden Autoren, dass das Schreiner'sche Salz ein Doppelsalz von der Formel

$$\begin{matrix}(C_2H_5NH)_2 \\ (C_2H_5NH)_2\end{matrix} \; Ca \; \begin{matrix}PO_4 \\ PO_4\end{matrix}$$ sei.

Eine solche Formel würde 9·85% Ca verlangen, respective beim Veraschen über 25% phosphorsauren Kalk zurücklassen müssen. Dass eine so grosse Menge phosphorsauren Kalkes übersehen worden wäre, ist kaum anzunehmen. Auch die übrigen Eigenschaften des künstlichen Äthylenimins stimmen nicht mit den Eigenschaften der Schreiner'schen und der von mir aus Choleraculturen erhaltenen Base überein. So ist das von mir erhaltene Platinsalz, wenn auch wenig, so doch in Wasser löslich und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein dargestellt.

Das Chloroplatinat der Base von Ladenburg und Abel dagegen ist in Wasser ganz unlöslich. Auch vermisse ich leider in den Mittheilungen von Ladenburg und Abel die Beschreibung des phosphorsauren Salzes ihres Äthylenimins, was doch ein Hauptkriterium der Verschiedenheit oder Identität der beiden Basen ist.

Dieses Salz war übrigens schon lange vorher unter dem Namen „Charcot'sche Krystalle“ bekannt und es ist ein Verdienst Schreiner's, die Identität dieser Krystalle mit der von ihm analysirten Base festgestellt zu haben. Ausser der Krystallform des phosphorsauren Salzes wird von Schreiner als charakteristisch für die Verbindung angegeben, dass Salze der Base mit Magnesium behandelt, intensiv den Geruch nach frischem menschlichem Sperma verbreiten. Ganz die gleiche Erscheinung habe ich auch bei Zusatz von Natronlauge zu dem von mir analysirten Chloroplatinate beobachtet. Es trat auch hier ein intensiver Geruch nach menschlichem Sperma auf. Als ich eine concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumphosphat und Ammoniak versetzte, erhielt ich Krystalle von der gleichen prismatischen Form wie sie von Scheiner in den Annalen der Chemie, Bd. CXCIV, S. 76, abgebildet wurden. Die Schreiner'sche Base unter dem

Namen Spermin oder Spermatin bekannt, ist entweder Äthylenimid $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ oder Äthylidenimid $CH_3-CH=NH$. Die von mir erhaltenen Zahlen entsprechen der obigen Formel folgendermassen:

	Gefunden		Berechnet
C	9·77	C	9·65
H	2·53	H	2·61
Pt ...	39·10	Pt	39·56.

Zu bemerken wäre noch, dass Brieger aus faulem Fleisch das giftig wirkende Äthylidendiamin $CH_3-CH=(NH_2)_2$ erhalten hat. Immerhin ist es von Interesse, dass durch Kommabacillen das Spermin gebildet wird. Ich setze übrigens die Untersuchung weiter fort, namentlich in der Absicht, die zweite toxisch wirkende Base, deren Salz in Wasser leichter löslich ist, zu isoliren.

Um zu erfahren, ob das Spermin von den Cholerabacillen producirt worden oder schon in der Pancreasnährlösung vorhanden gewesen sei, wurde ein Parallelversuch gemacht. Die oben angegebenen Mengen Eiweiss und Wasser wurden mit Pancreasdrüsen, welche 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatten, während 16 Stunden bei 35° digerirt und hernach in der gleichen Weise behandelt wie die Choleraculturen. In dem Platinniederschlag war jedoch kein Spermin nachzuweisen, so dass dasselbe von den Cholerabacillen gebildet worden sein muss.

Da die Kommabacillen in Milch cultivirt das Caseïn in sehr kurzer Zeit abscheiden, so versuchte ich dieselben in der beim Strumitisbacillus angegebenen Zuckerpeptonlösung zu züchten, um auf gebildete Milchsäure zu prüfen. Auch inficirte ich Pancreasnährlösungen, welchen 5% Traubenzucker und Calciumcarbonat beigegeben war. Aber in keinem Falle war Milchsäure gebildet worden, hingegen erhielt ich in geringen Mengen Bernsteinsäure, die ich durch Schmelzpunktbestimmung und Darstellung des Eisensalzes identificirte.

Über die Amide der Kohlensäure im weitesten Sinne des Wortes

von

F. Emich.

(Mit 1 Tabelle.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1888.)

Als „Amide der Kohlensäure" haben Lossen und Schieferdecker[1] Körper bezeichnet, „deren Bildung man als eine Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt auffassen kann, und die thatsächlich durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden können." Allgemein wird ihnen daher die Formel

$$mCO_2 + nNH_3 - pH_2O = C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p}$$

zukommen.

Unter den Producten der Einwirkung von Kohlendioxyd (eventuell Kohlenstoffoxychlorid oder Kohlensäureestern) auf Ammoniak (eventuell Natriumamid) sind

Carbaminsäure..... CH_3NO_2,
Harnstoff ..... CH_4N_2O,
Cyanamid..... CH_2N_2,
Guanidin ..... CH_5N_3,
Cyanursäure ..... $C_3H_3N_3O_3$ und
Melanurensäure ..... $C_3H_4N_4O_2$

---

[1] Lossen und Schieferdecker, Annalen d. Ch. 166, 314.

I.

$CO_2 + NH_3 =$
$= CH_3NO_2$
Carbaminsäure

$CH_3NO_2 - H_2O =$
$= CONH$
Cyansäure [1]

$xCONH =$
$= C_xO_xN_xH_x$
Cyamelid [2]

II.

$CO_2 + 2NH_3 - H_2O =$
$= CH_4N_2O$
Harnstoff

a) $2CH_4N_2O - H_3N =$
$= C_2H_5N_3O_2$
Biuret [3]

$2C_2H_5N_3O_2 + CO_2 - H_2O =$
$= C_5H_8N_6O_5$
Carbonyldibiuret [4]

b) $CH_4N_2O + CH_5N_3 - H_3N =$
$= C_2H_6N_4O$
Dicyandiamidin [5]

c) $2CH_4N_2O + CO_2 - H_2O =$
$= C_3H_6N_4O_3$
Carbonyldiharnstoff [6]

d) $2CH_4N_2O + 2CH_5N_3 -$
$- 3NH_3 = C_4H_9N_7O_2$
Biuretdicyanamid [7]

III.

$CO_2 + 2NH_3 - 2H_2O =$
$= CH_2N_2$
Cyanamid

a) $2CH_2N_2 =$
$= C_2H_4N_4$
Dicyandiamid [8]

$\alpha)$ $C_2H_4N_4 + H_2O - H_3N$
$= C_2H_3N_3O$
Amidodicyansäure

$\beta)$ $C_2H_4N_4 + NH_3 =$
$= C_2H_7N_5$
Biguanid [10]

b) $6CH_2N_2 - NH_3 =$
$= C_6H_9N_{11}$
Melam [11]

c) $6CH_2N_2 - 3NH_3 =$
$= C_6H_3N_9$
Mellon [12]

$\alpha)$ $C_6H_3N_9 + 6H_2O - 3NH$
$= 2C_3H_3N_3O_3$
Cyanilsäure [13]

$\beta)$ $3C_6H_3N_9 - NH_3 =$
$= 2C_9H_3N_{13}$
Mellonwasserstoff [14]

$2C_9H_3N_{13} + 9H_2O - 5NH$
$= 3C_6H_3N_7O_3$
Cyamelursäure [15]

d) $CH_2N_2 + CO_2 =$
$= C_2H_2N_2O_2$
Cyanamidokohlensäure

[1] Glühen der Alkalicarbamate.
[2] Erwärmen der reinen Cyansäure auf 0°.
[3] Erhitzen von Harnstoff.
[4] Einwirkung von $COCl_2$ auf Biuret.
[5] Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff.
[6] Einwirkung von $COCl_2$ auf Harnstoff.
[7] Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Acetylharnstoff.
[8], [11], [12] Erwärmen von Cyanamid.

$mCO_2 + nNH_3 - pH_2O$

.	IV.	V.	VI.
$-2H_2O =$ $_2N_2$ mid	$CO_2+3NH_3-2H_2O=$ $= CH_5N_3$ Guanidin	$3CO_2+4NH_3-4H_2O=$ $= C_3H_4N_4O_2$ Melanurensäure	$3CO_2+3NH_3-3H_2O=$ $= C_3H_3N_3O_3$ Cyanursäure
			$C_3H_3N_3O_3+3NH_3-3H_2O=$ $= C_3H_6N_6$ Melamin [17]
$N_2 =$ H_4N_4 liamid [8]			
$-H_2O-H_3N =$ $_2H_3N_3O$ dicyansäure [9]			$C_3H_6N_6+H_2O-NH_3 =$ $= C_3H_5N_5O$ Ammelin [18]
$_4+NH_3 =$ $C_2H_7N_5$ guanid [10]			
$-NH_3 =$ H_9N_{11} am [11]			
$3NH_3 =$ H_3N_9 on [12]			
$H_2O-3NH_3 =$ $_3H_3N_3O_3$ nilsäure [13]			
$_9-NH_3 =$ $C_9H_3N_{13}$ sserstoff [14]			
$H_2O-5NH_3 =$ $H_3N_7O_3$ lursäure [15]			
$+CO_2 =$ $H_2N_2O_2$ ohlensäure [16]			

[9] Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser.
[10] Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung.
[13] Kochen von Mellon mit Salpetersäure.
[14], [15] Kochen von Mellon mit Kalilauge.
[16] Einwirkung von CO_2 auf Natriumcyanamid.
[17] Einwirkung von NH_3 auf Cyanurchlorid.
[18] Kochen von Melamin mit Salpetersäure.

nachgewiesen worden,[1] wahrscheinlich entstehen übrigens bei diesen Processen noch viele andere Substanzen, welche man bisher zwar nicht direct aus CO_2 und NH_3, jedoch aus jenen sechs Körpern durch Reactionen, die in dem Hinzukommen von CO_2, NH_3 und H_2O oder deren Austritt bestehen, ableiten kann, die aber in Folge dessen auch noch als „Amide der Kohlensäure" aufzufassen sind; die nebenstehende Übersicht lässt erkennen, welche Verbindungen und wie dieselben in der angedeuteten Weise indirect aus Kohlensäure und Ammoniak hervorgehen.

Diese Körper stehen bekanntlich in den engsten Beziehungen zu einander; zu viel Raum wäre erforderlich, wollte ich auch nur die wichtigsten derselben hier wiedergeben. Es soll bloss darauf hingewiesen werden, dass man z. B. aus Cyanamid ein beliebiges anderes „Amid der Kohlensäure" durch wenige, einfache Umsetzungen darzustellen vermag, und gewiss gibt es hier noch manche Lücke auszufüllen, fehlt uns doch beispielsweise fast jede Kenntniss über die Reactionen des Biguanids.

Dass die sauerstofffreien Körper, wie Cyanamid und seine Polymeren, Melam und dessen Verwandte, sich auch aus Rhodanammonium, Schwefelharnstoff u. s. w. bilden, steht der Auffassung dieser Körper als „Amide der Kohlensäure" nicht hindernd im Wege, wenn man die Analogie berücksichtigt, welche zwischen den Cyansäure- und den Thiocyansäureverbindungen besteht.

Zwei Körper, die offenbar auch hieher gehören, werden in der Zusammenstellung vermisst: das von P. Klason entdeckte Melem, welches man bisher nur aus Rhodansäure dargestellt hat,[2] und jene Diamidocyanursäure, die durch Einwirkung von Ammoniak auf polymeres Trichloracetonitril erhalten worden ist.[3] Dass übrigens unter den beim Erhitzen von Cyanamid entstehenden Körpern jenes auch zu finden sein dürfte, ist sehr

---

[1] Worüber z. B. in Beilstein's Handbuch bei den betreffenden Körpern nachgesehen werden kann. Die Anführung aller Originalabhandlungen erscheint wohl unnöthig, besonders verweisen möchte ich nur auf Bouchardat, Annalen d. Ch. 154, 354 und Beilstein und Geuther, Annalen 108, 94.

[2] Klason, J. f. pr. Ch. (2), 33, 287.

[3] Weddige, daselbst, S. 86.

wahrscheinlich. Dieses unterscheidet sich aber vom Ammelin „nur durch die Krystallform“, kann also chemisch wohl als identisch damit betrachtet werden, umsomehr, als polymeres Trichloracetonitril bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd Cyanursäure gibt (die auch aus Ammelin beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht [1]).

Ist damit also für die angeführten Körper das erste Lossen-Schieferdecker'sche Kennzeichen, die Bildung aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt, dargethan, so bleibt noch der Nachweis des zweiten: die Zerlegung in Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme. Eine solche Zerlegung ist für folgende Substanzen bereits nachgewiesen:

Carbaminsäure: Bineau, Rose, Divers, Naumann; Gmelin-Kraut, anorgan. Chemie, 6. Aufl., I., 2., S. 517.
Cyansäure: Wöhler, Gmelin's Handb., 4. Aufl., 4, 447.
Cyamelid: Liebig und Wöhler, Berzelius' Jahresbericht, 11, 86.
Harnstoff: Dumas, Gmelin's Handb. 4, 293.
Guanidin: Ossikovszky, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **5**, 668. Hofmann, Ann. d. Ch. 139, 109.
Biguanid: Emich, Monatsh. f. Ch. 4, 414.
Cyanursäure: Liebig, Gmelin's Handb. 5, 145.
Carbonyldiharnstoff: E. Schmidt, J. f. pr. Ch. (2), 5, 41.
Melanurensäure: E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 16, 1075.
Carbonyldibiuret: E. Schmidt, J. f. pr. Ch. (2) 5, 50.

Um die Reaction noch an den übrigen Körpern auszuführen, ist die vorliegende Untersuchung angestellt worden. Diese sollte sich also erstrecken auf:

Cyanamid,
Cyanamidokohlensäure,
Biuret,
Amidodicyansäure,
Dicyandiamid,
Dicyandiamidin,

---

[1] Weddige, l. c. p. 80.

Cyanilsäure,
Melamin,
Ammelin,
Biuretdicyanamid,
Melem,
Ammelid,
Cyamelursäure,
Melam,
Mellon und
Mellonwasserstoff.

Nicht berücksichtigt wurden davon: 1. Cyanamidokohlensäure, welche im freien Zustande nicht bekannt ist, sondern sich im Momente der Abscheidung in Cyanamid und Kohlensäure zerlegt, und 2. Cyanilsäure, die so leicht in Cyanursäure übergeht, dass ein gleiches chemisches Verhalten wohl ohne weiteres angenommen werden konnte. Bei den übrigen angeführten Körpern haben die Versuche in allen Fällen den Erwartungen entsprochen.

Methoden.

Anfangs wurde versucht, die Spaltung im zugeschmolzenen Rohre unter Einwirkung von 50procentiger Schwefelsäure durchzuführen, doch erfordern manche unserer Substanzen zur vollständigen Zerlegung hiebei eine Temperatur, bei der das Glas schon stark angegriffen wird; wenn die Röhren ein mehrstündiges Erhitzen auf etwa 200° C. auch ganz gut vertragen, so springen sie doch fast ausnahmslos beim zweiten oder dritten Zuschmelzen, das nicht umgangen werden kann, wenn man sich überzeugen will, ob die Reaction beendet sei.

Bald erkannte ich, dass die Zersetzung am leichtesten durch Erhitzen mit Schwefelsäure im offenen Kolben bewirkt wird. Es wurden daher von den zu untersuchenden Körpern Proben von etwa $0{\cdot}2\,g$ unter Beobachtung der bei den Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen üblichen Vorsichtsmassregeln mit mässig verdünnter Schwefelsäure ohne jeden weiteren Zusatz abgedampft, die Temperatur dann noch längere Zeit in der Nähe des Siedepunktes der concentrirten Säure erhalten und endlich die

Ammoniakbestimmung durch Kochen mit concentrirter Natronlauge, Vorlegen von titrirter Salzsäure u. s. w., ausgeführt.

In einigen Fällen wurde auch eine Kohlensäurebestimmung mit der Ammoniakermittlung verbunden. Dann war die Anordnung des Apparates die folgende: Aus dem Zersetzungskölbchen gelangte der Gasstrom zunächst in ein leeres Waschfläschchen zur Condensation eines Theiles des zuerst übergehenden Wassers, dann folgte ein mit feuchten Bimssteinstücken gefülltes U-Röhrchen zur Aufnahme mitgerissener Schwefelsäuretröpfchen, weiters ein langes Chlorcalciumrohr, ein mit Kupfervitriol-Bimsstein gefülltes Rohr, ein Kaliapparat und ein langes Natronkalkrohr.

Die Zersetzung beginnt meist erst, wenn der grösste Theil des Wassers abdestillirt ist, und sie vollzieht sich dann ziemlich gleichmässig in der Weise, dass nie eine wesentliche Bräunung eintritt, wie es bei einer glatten Zerlegung in Kohlensäure und Ammoniak der Fall sein muss. Eine mässige Gelbfärbung war wohl meist zu beobachten, doch wurde dieselbe unzweifelhaft durch Spuren von Verunreinigungen herbeigeführt. Wenn die Temperatur den Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure erreicht hat, so entfärbt sich die Flüssigkeit bald vollständig, und die Zersetzung ist zu Ende. Dass bei den Kohlensäurebestimmungen nach dem Aufhören der Gasentwicklung ein kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat geleitet wurde, ist selbstverständlich. In der Regel war ein solcher Versuch in $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden beendet.

Die verdünnte Säure habe ich angewendet, um eine stürmische Zersetzung, wie sie z. B. bei Cyanamid eintreten würde, unter allen Umständen zu vermeiden. (Es liegt mir aber natürlich ferne, damit zu den vielen Vorschlägen für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung noch einen neuen hinzufügen zu wollen.)

Wenn die Reaction übrigens nur eine Zersetzung unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers war, so musste ihr Eintreten nicht gerade an die Anwendung der Schwefelsäure gebunden sein. Diese ist vielmehr nur das bequemste Reagens zur Erreichung des gewünschten Zweckes, wenn die Spaltungsproducte quantitativ bestimmt werden sollen. Ein unten ange-

führter Versuch zeigt auch, dass sich Phosphorsäure eben so gut anwenden lässt (s. Biuret).

Auch Ätzalkalien eignen sich zur Durchführung der in Rede stehenden Reaction. Dampft man einen der oben erwähnten Körper mit starker Lauge ab und erhitzt, bis der Rückstand zum Glühen kommt, so entweicht Ammoniak in Strömen; wird dann die Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen, so ist der gesammte Kohlenstoff der Substanz in Kohlensäure verwandelt.

Um in diesem Falle eine quantitative Bestimmung des einen Zersetzungsproductes wenigstens, der Kohlensäure, ausführen zu können, habe ich das Erhitzen mit der Lauge in einem etwa 50 cm^3 fassenden Silberkölbchen vorgenommen. In demselben wurde die Substanz (etwa 0·2 g) mit 5 oder 10 cm^3 fast gesättigter Natronlösung eingedampft, wobei der Kolben schief stand, und die Mündung durch ein Platintiegelchen bedeckt war. Das Erhitzen geschah zuerst über einem kleinen Flämmchen (die Flüssigkeit steigt sonst nicht selten über), später wurde, wie schon angedeutet, die Temperatur nach und nach bis zum Glühen des Kolbenbauches gesteigert. Nach dem Erkalten löste man den Inhalt in Wasser und fällte die heisse Flüssigkeit mit Chlorbaryum. Mehrmals wurde zwar auch versucht, die Kohlensäurebestimmung durch Austreiben mit verdünnter Salzsäure unter Anwendung des Silberkolbens als Zersetzungsgefäss zu bewerkstelligen (wobei eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft nicht möglich gewesen wäre), aber technische Schwierigkeiten veranlassten mich bald, auf diese (genaueste) Methode Verzicht zu leisten, und die Kohlensäureermittlung wie angegeben auszuführen. Übrigens geschah hiebei das Abfiltriren des Baryumcarbonats möglichst rasch (mit der Pumpe) und so, dass die Kohlensäure der Luft nur wenig mit dem Niederschlag in Berührung kam. Es war nämlich auf den das Filter enthaltenden Trichter noch ein zweiter luftdicht aufgesetzt, durch dessen Rohr nur kohlensäurefreie Luft eintreten konnte. Trotz dieser Vorsichtsmassregel war ein Fehler von 6 bis 10 mg Kohlensäure nicht zu vermeiden. Dass ich die in der Lauge ursprünglich enthaltene Kohlensäure vorher bestimmt und in Abzug gebracht habe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Auch durch Wasser allein lässt sich bei genügend hoher Temperatur die vollständige Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak bewirken.

Es versteht sich von selbst, dass bei diesen Einwirkungen vor dem Eintreten der Endreaction manche andere Körper gebildet werden, wie Harnstoff aus Cyanamid, Cyanursäure aus Ammelin u. s. w., aber schliesslich tritt doch immer der gesammte Kohlenstoff der Verbindung als Kohlendioxyd, der gesammte Stickstoff als Ammoniak auf.

Versuche.

1. Cyanamid.

Als Producte, welche durch Einwirkung von Säuren auf Cyanamid entstehen, werden Harnstoff und Melanursäure (nebst Ammoniak), also wieder „Amide der Kohlensäure", angegeben. In Folge dessen erschien eine glatte Spaltung gemäss der Gleichung

$$CN_2H_2 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3$$

wahrscheinlich.

1. Zur Darstellung eines möglichst reinen Präparates zersetzte ich nach Drechsel Cyanamidsilber mit einer nicht ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure. Von dem Filtrate des Chlorsilbers wurde ein Theil (20 cm^3) am Wasserbade bei ganz gelinder Wärme in einer gewogenen Platinschale abgedampft, ein anderer (ebenfalls 20 cm^3), mit Schwefelsäure versetzt, wie oben angegeben gekocht. Der Rückstand in der Schale wog 0·0981 g; daraus würden sich berechnen

	$\underbrace{CO_2}$	$\underbrace{NH_3}$
	0·1025 g	0·0795 g,
gefunden wurden	0·1254	0·0976 .

Dieses im ersten Augenblicke überraschende Ergebniss findet seine Erklärung in der Flüchtigkeit des Cyanamids[1]; als die 0·0981 g noch mehrmals mit Wasser abgedampft wurden,

[1] Auf die Flüchtigkeit mit Ätherdampf hat Drechsel (J. pr. Ch. [2], 11, 301) aufmerksam gemacht; ich habe beobachtet, dass Cyanamid sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum fortwährend an Gewicht verliert.

wogen die Rückstände der Reihe nach: 0·0757 *g*, 0·0500 *g*, 0·0300 *g*, hatten aber noch immer die so charakteristischen Eigenschaften des Cyanamids, waren nämlich in gelinder Wärme flüssig, erstarrten aber leicht im Exsiccator zur strahlig-krystallinischen Masse, die in wenig kaltem Wasser klar löslich war. Auch gab der letzte Rückstand mit Silbernitrat und Ammoniak noch die mächtige gelbe Fällung. Nimmt man nach dem Angegebenen das Gewicht der in Reaction gegangenen Substanz zu 0·120 *g* an, so ergeben sich die folgenden berechneten Werthe:

CO_2 ..... 0·1255 *g*
NH_3 ..... 0·0972 ,

welche mit den oben angeführten gefundenen übereinstimmen.

2. 0·1940 *g* vacuumtrockenen, wie unter 1. dargestellten Cyanamids wurden mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft; zur Neutralisation vom Ammoniak waren 30·8 cm^3 Salzsäure (1 $cm^3 = 10·434$ *mg* HCl[1]) erforderlich, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1572 *g*	0·1503 *g*.

Eine genaue Übereinstimmung von Theorie und Versuch kann eigentlich nicht verlangt werden, weil ja etwas Substanz beim Einkochen mit Schwefelsäure verloren geht.

2. Biuret.

Über das Verhalten des Biurets bei der Behandlung mit Säure gibt Finckh[2] an, dass dasselbe hiebei Cyanursäure, Harnstoff, Guanidin, bei starker Einwirkung aber auch Kohlensäure und Ammoniak liefere. Folgende quantitative Bestimmungen zeigen, dass die Zersetzung

$$C_2H_5N_3O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 3NH_3$$

als das Endresultat betrachtet werden kann.

1. 0·2540 *g* Substanz, mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 25·4 cm^3 Salzsäure oder

---

[1] Dieselbe Salzsäure wurde bei allen folgenden Versuchen angewendet.
[2] Finckh, Annalen d. Ch. 124, 335.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1261 *g*	0·1244 *g*.

2. 0·1841 *g* ebenso mit 50%iger Phosphorsäure abgedampft, brauchten 18·2 cm^3 Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·0914 *g*	0·0888 *g*.

3. 0·2001 *g*, mit Natronlauge im Silberkolben abgedampft, gaben 0·8370 *g* $BaCO_3$, d. i. (abzüglich der in der Lauge enthaltenen CO_2)

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·1707 *g*	0·1771 *g*.

3. Amidodicyansäure.

Die von Hallwachs[1] entdeckte Amidodicyansäure kann leicht in Biuret übergeführt werden; diese Thatsache liess das Eintreten der gewünschten Zersetzung von vorneherein wahrscheinlich erscheinen. Wirklich zerfällt die Substanz im Sinne der Gleichung

$$C_2H_3N_3O+3H_2O=2CO_2+3NH_3.$$

0·5254 *g* amidodicyansaures Silber (Silbergehalt 56·3%, berechnet 56·2%), mit Schwefelsäure behandelt, entsprachen 28·7 cm^3 Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1400 *g*	0·1401 *g*.

4. Dicyandiamid.

Auch bei dieser Substanz war das Eintreten der Reaction

$$C_2H_4N_4+4H_2O=2CO_2+4NH_3$$

zu erwarten, indem Dicyandiamid leicht in Melanurensäure, Guanidin, Amidodicyansäure und Biguanid verwandelt werden kann.

---

[1] Hallwachs, Annalen d. Ch. 153, 293.

1. Zersetzung mit Schwefelsäure: 0·2174 *g* Substanz erforderten 35·9 cm^3 Salzsäure oder

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1761 *g*	0·1752 *g*.

2. Zersetzung mit Ätznatron: 0·1957 *g* Substanz gaben 1·0003 *g* $BaCO_3$ oder (nach Abzug von 0·0097 *g* CO_2 der Lauge)

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·2046 *g*	0·2136 *g*.

5. Dicyandiamidin

bildet bekanntlich leicht Harnstoff und Guanidin, aus denen es auch entsteht. Die Zersetzung erfolgt nach dem Schema

$$C_2H_6N_4O+3H_2O=2CO_2+4NH_3.$$

1. 0·2940 *g* wasserfreien Dicyandiamidinsulfats gaben beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0·1718 *g* Kohlensäure; ferner wurden 27·1 cm^3 Salzsäure verbraucht, d. i.

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·1711 *g*	0·1718 *g*
NH_3 ...	0·1326	0·1322 .

2. 0·2653 *g* derselben Substanz, mit Ätznatronlösung abgedampft, lieferten 0·9704 *g* Niederschlag; $BaSO_4$ und CO_2 der Lauge abgezogen, ergeben

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·1544 *g*	0·1612 *g*.

6. Melamin.

Die Triamidocyanursäure spaltet sich ganz entsprechend der Cyanursäure nach der Gleichung

$$C_3H_6N_6+6H_2O=3CO_2+6NH_3.$$

0·2486 *g* schön krystallisirten Melamins verbrauchten nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure u. s. w. 40·8 *cm*³ Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·2019 *g*	0·1991 *g*.

Ebenso gilt auch die Reaction für das

7. Ammelin,

welches sich nach dem Schema

$$C_3H_5N_5O + 5H_2O = 3CO_2 + 5NH_3$$

zersetzt.

Zur Anwendung gelangte Ammelin, das nach Klason[1] durch Umkrystallisiren aus warmer Sodalösung gereinigt worden war.

0·1644 *g* Substanz, mit Schwefelsäure abgedampft, brauchten 23·0 *cm*³ Salzsäure oder

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1101 *g*	0·1122 *g*.

8. Biuretdicyanamid.

Das nach Rasiński[2] durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Acetylharnstoff dargestellte Biuretdicyanamid soll nach diesem Forscher behufs Reinigung zuerst in das salpetersaure Salz übergeführt und letzteres noch fünf- bis sechsmal umkrystallisirt werden. Dieses etwas umständliche Verfahren wurde dahin abgekürzt, dass man die wässerige Lösung der Schmelze mit Wasser auszog und das beim Eindampfen auf ein kleines Volumen gewonnene Rohproduct einerseits der Elementaranalyse unterzog, anderseits mit Schwefelsäure wie immer behandelte. Es war nämlich zu vermuthen, dass die Verunreinigungen doch nur „Amide der Kohlensäure“ wären und dann musste bei der Zerlegung mit Schwefelsäure aller Kohlenstoff

---

[1] J. f. pr. Ch. (2) 33, 296.

[2] Rasiński, J. f. pr. Ch. (2) 27, 157.

als Kohlensäure, aller Stickstoff als Ammoniak auftreten. Das war der Fall, und das Biuretdicyanamid zersetzt sich daher im Sinne der Gleichung

$$C_4H_7N_5O_4 + 4H_2O = 4CO_2 + 5NH_3.$$

1. 0·1577 *g*, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0·1684 *g* Kohlensäure.

2. 0·1242 *g*, nach Dumas verbrannt, gaben 59·5 cm^3 Stickstoff in Schiff's Apparat bei 19° C. und 723·2 *mm* Druck.

3. 0·1451 *g* wurden mit Schwefelsäure eingedampft; die Kohlensäure wog 0·1546 *g*, an Salzsäure wurden 19·5 cm^3 verbraucht.

Daraus ergeben sich folgende Zahlen:

	aus der Elementaranalyse berechnet	bei der Zersetzung mit H_2SO_4 gefunden
C.....	29·1%	29·1%
N.....	53·5	54·0 .

9. Melem.

Wie Klason[1] angibt, liefert das Melem beim Kochen mit Kalilauge Melanurensäure. Schon desshalb war zu erwarten, dass seine Zersetzung nach dem Schema

$$C_6H_6N_{10} + 12H_2O = 6CO_2 + 10NH_3$$

erfolgen würde. Dies bestätigte der Versuch.

0·2749 *g* nach Klason aus Rhodanammon erhaltener Substanz wurden mit Schwefelsäure behandelt und 44·4 cm^3 Salzsäure verbraucht, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3...	0·2146 *g*	0·2167 *g*.

10. Ammelid.

Ohne Rücksicht auf die Frage, ob in dem nach Liebig[2] zu gewinnenden Ammelid ein chemisches Individuum von der Formel

[1] J. f. pr. Ch. (2) 33, 287.

[2] Liebig, Annalen d. Ch. 10, 30.

$C_6H_9N_9O_3$ enthalten sei, soll nur erwähnt werden, dass man nach Gabriel[1] beim Erhitzen von Ammelinnitrat bis zum Festwerden der anfangs breiigen Masse ein Product bekommt, das 50·71 bis 51·59% N-Gehalt besitzt.

Das Verhalten einer solchen Substanz beim Abdampfen mit Schwefelsäure war jenes der übrigen „Amide der Kohlensäure". Dem im Rückstande enthaltenen Ammoniak entsprachen 50·98% N.

0·2230 *g* Substanz erforderten 28·3 cm^3 Salzsäure = 0·1381 *g* NH_3.

Wenn also der Körper $C_6H_9N_9O_3$ unter den angegebenen Verhältnissen gebildet wird, so zerfällt auch er bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach der Reactionsgleichung

$$C_6H_9N_9O_3 + 9H_2O = 6CO_2 + 9NH_3.$$

11. Cyamelursäure.

Diese von Henneberg entdeckte Säure bildet bekanntlich leicht Cyansäure, Mellon, Cyanilsäure und Cyanursäure. Die durch Anwendung von Schwefelsäure oder Ätznatron vor sich gehende Zersetzung entspricht dem Schema

$$C_6H_3N_7O_3 + 9H_2O = 6CO_2 + 7NH_3,$$

wie folgende Versuche zeigen.

1. 0·4223 *g* schön krystallisirten, nach Volhard[2] dargestellten cyamelursauren Kaliums $C_6K_3N_7O_3$ erforderten nach der Behandlung mit Schwefelsäure 30·7 cm^3 Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1502 *g*	0·1498 *g*.

2. 0·4044 *g* derselben Substanz, wie oben behandelt, gaben

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·3181 *g*	0·3181 *g*.

---

[1] Gabriel, Ber. d. d. ch. Ges. 8, 1166.

[2] Volhard, J. f. pr. Ch. (2) 9, 29.

3. 0·3496 *g*, mit Ätznatron im Silberkolben eingedampft, lieferten 1·3968 *g* $BaCO_3$ (in der Lauge 0·0301 *g* CO_2) oder

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·2749 *g*	0·2816 *g*.

12. Melam.

Da Melam leicht in Ammelin, Cyansäure und Cyanursäure übergeführt werden kann, liess sich auch von dieser Verbindung erwarten, dass die Zersetzung nach der Gleichung

$$C_6H_9N_{11}+12H_2O=6CO_2+11NH_3$$

erfolgen werde. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigen die folgenden Versuche:

1. 0·1573 *g*, mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 25·7 cm^3 Salzsäure oder

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1253 *g*	0·1254 *g*.

2. 0·2006 *g* Substanz (von anderer Darstellung), ebenso verarbeitet, verlangten 32·4 cm^3 Salzsäure und entwickelten auch 0·2246 *g* CO_2, d. h.

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·2249 *g*	0·2246 *g*
NH_3....	0·1598	0·1581 .

13. Mellon.

Dieser, dem Melam und der Melanurensäure so nahestehende Körper zerfällt ebenfalls im Sinne des Schemas

$$C_6H_3N_9+12H_2O=6CO_2+9NH_3.$$

0·2279 *g* Substanz brauchten 35·1 cm^3 Salzsäure nach der Behandlung mit Schwefelsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1736 *g*	0·1713 *g*.

$C_6H_9N_9O_3$ enthalten sei, soll nur erwähnt werden, dass man nach Gabriel[1] beim Erhitzen von Ammelinnitrat bis zum Festwerden der anfangs breiigen Masse ein Product bekommt, das 50·71 bis 51·59% N-Gehalt besitzt.

Das Verhalten einer solchen Substanz beim Abdampfen mit Schwefelsäure war jenes der übrigen „Amide der Kohlensäure". Dem im Rückstande enthaltenen Ammoniak entsprachen 50·98% N.

0·2230 *g* Substanz erforderten 28·3 cm^3 Salzsäure = 0·1381 *g* NH_3.

Wenn also der Körper $C_6H_9N_9O_3$ unter den angegebenen Verhältnissen gebildet wird, so zerfällt auch er bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach der Reactionsgleichung

$$C_6H_9N_9O_3 + 9H_2O = 6CO_2 + 9NH_3.$$

11. Cyamelursäure.

Diese von Henneberg entdeckte Säure bildet bekanntlich leicht Cyansäure, Mellon, Cyanilsäure und Cyanursäure. Die durch Anwendung von Schwefelsäure oder Ätznatron vor sich gehende Zersetzung entspricht dem Schema

$$C_6H_3N_7O_3 + 9H_2O = 6CO_2 + 7NH_3,$$

wie folgende Versuche zeigen.

1. 0·4223 *g* schön krystallisirten, nach Volhard[2] dargestellten cyamelursauren Kaliums $C_6K_3N_7O_3$ erforderten nach der Behandlung mit Schwefelsäure 30·7 cm^3 Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1502 *g*	0·1498 *g*.

2. 0·4044 *g* derselben Substanz, wie oben behandelt, gaben

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·3181 *g*	0·3181 *g*.

---

[1] Gabriel, Ber. d. d. ch. Ges. 8, 1166.

[2] Volhard, J. f. pr. Ch. (2) 9, 29.

3. 0·3496 *g*, mit Ätznatron im Silberkolben eingedampft, lieferten 1·3968 *g* $BaCO_3$ (in der Lauge 0·0301 *g* CO_2) oder

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·2749 *g*	0·2816 *g*.

12. Melam.

Da Melam leicht in Ammelin, Cyansäure und Cyanursäure übergeführt werden kann, liess sich auch von dieser Verbindung erwarten, dass die Zersetzung nach der Gleichung

$$C_6H_9N_{11}+12H_2O=6CO_2+11NH_3$$

erfolgen werde. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigen die folgenden Versuche:

1. 0·1573 *g*, mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 25·7 cm^3 Salzsäure oder

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1253 *g*	0·1254 *g*.

2. 0·2006 *g* Substanz (von anderer Darstellung), ebenso verarbeitet, verlangten 32·4 cm^3 Salzsäure und entwickelten auch 0·2246 *g* CO_2, d. h.

	Berechnet	Gefunden
CO_2....	0·2249 *g*	0·2246 *g*
NH_3....	0·1598	0·1581 .

13. Mellon.

Dieser, dem Melam und der Melanurensäure so nahestehende Körper zerfällt ebenfalls im Sinne des Schemas

$$C_6H_3N_9+12H_2O=6CO_2+9NH_3.$$

0·2279 *g* Substanz brauchten 35·1 cm^3 Salzsäure nach der Behandlung mit Schwefelsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3....	0·1736 *g*	0·1713 *g*.

Endlich wurde noch für den

14. Mellonwasserstoff

gezeigt, dass sich auch bei ihm die Reaction

$$C_9H_3N_{13}+18H_2O=9CO_2+13NH_3$$

vollzieht, wenn man die Substanz mit Schwefelsäure abdampft.

Bei Anwendung von 0·2051 *g* Mellonkalium $C_9K_3N_{13}$ wurden 23·2 cm^3 Salzsäure verbraucht, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH_3	0·1115 *g*	0·1132 *g*.

Noch eines Versuches soll Erwähnung geschehen, der wie kein anderer zeigt, dass die Reaction in allen Fällen eine Wasserwirkung ist. In einem schmiedeeisernen, verschraubbaren Rohre wurden Harnstoff, Guanidincarbonat, Dicyandiamid, Biuret, Cyanursäure, Melem und Mellon (von jedem etwa 0·1 *g*) mit 30 cm^3 Wasser vier Stunden lang auf circa 300° erhitzt. Der durch Eisenoxyd getrübte Rohrinhalt enthielt nach dem Filtriren nur Kohlensäure und Ammoniak, denn eine am Platinblech verdampfte Probe hinterliess keinen nennenswerthen Rückstand und die mit Salzsäure aufbrausende, damit neutralisirte und mit Platinchlorid versetzte übrige Flüssigkeit schied reinen Platinsalmiak aus:

0·6085 *g* bei 125° getrockneten Niederschlags hinterliessen beim Glühen 0·2677 *g* Pt oder

	Berechnet	Gefunden
Pt	43·90%	43·99%.

Wenn die besprochene Reaction für „Amide der Kohlensäure“ charakteristisch ist, so soll sie bei Körpern, welche mit ihnen blos isomer sind, im übrigen aber in keinem oder nicht in dem oben angedeuteten engen Zusammenhange stehen, nicht eintreten. So wäre z. B. Knallsäure $C_2H_2N_2O_2$ isomer mit Cyan-

amidokohlensäure, Fulminursäure $C_3H_3N_3O_3$ isomer mit Cyanursäure, Isuretin CH_4N_2O isomer mit Harnstoff. Obwohl schon die bekannten Umsetzungen (wie die leichte Bildung von Hydroxylamin aus den angeführten Substanzen, dann das Auftreten von Ameisensäure und Stickstoff unter den Zersetzungsproducten des Isuretins beim Behandeln mit Wasser) einen glatten Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak nicht erwarten liessen, habe ich doch in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt, von denen nur die folgenden hier Platz finden mögen.

1. Wurden 0·7312 *g* exsiccatortrockenes Knallquecksilber in einem völlig mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und die sich entwickelnden Gase über Kalilauge wie bei der Dumas'schen N-Bestimmung aufgefangen, so erhielt man nach dem Verdrängen des im Kolben befindlichen Gases 23·2 cm^3 unabsorbirbares Gasgemisch, welches nach einer flüchtigen Analyse (im Vorlesungseudiometer) vorzugsweise aus Stickstoffoxydul und Kohlenoxyd bestand.

2. Als 0·6152 *g* fulminursaures Ammonium mit Schwefelsäure wie immer behandelt wurden, waren zur Neutralisation des Ammoniaks 45·4 cm^3 Salzsäure erforderlich, die 0·2215 *g* Ammoniak entsprechen. Die Rechnung würde für den Gesammt-Stickstoff 0·2870 *g* Ammoniak verlangen.

Übrigens wären noch manche Körper von der allgemeinen Formel $C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p}$ in der hier besprochenen Weise zu untersuchen, so etwa Isocyanilsäure, Isocyanursäure, α-Isofulminursäure und β-Isofulminursäure (welche sämmtlich procentisch dieselbe Zusammensetzung wie Cyansäure besitzen), ferner Stryphninsäure und Azulmoxin $C_4H_3N_5O_2$; vielleicht kann ich darüber später berichten. Von diesen Verbindungen lässt sich die Reaction keineswegs als wahrscheinlich vorher sagen, wie das bei jenen Verbindungen der Fall war, die schon durch ihr Entstehen zu „Amiden der Kohlensäure" gestempelt sind. Jedenfalls aber dürften dafür manche noch zu entdeckende Körper, die mit den oben besprochenen in naheliegenden Beziehungen stehen werden, ein analoges Verhalten zeigen, so z. B. das Triguanid: $NH_2.C(NH).NH.C(NH).NH.C(NH).NH_2$.

Fasst man mit bereits Bekanntem das Ergebniss dieser Arbeit zusammen, so lässt sich Folgendes aussprechen: Die direct oder indirect aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehenden Körper: Cyansäure, Cyamelid, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Carbaminsäure, Cyanamidokohlensäure, Biuret, Amidodicyansäure, Dicyandiamidin, Dicyandiamid, Biguanid, Cyanursäure, Cyanilsäure, Carbonyldiharnstoff, Melanurensäure, Ammelin, Melamin, Biuretdicyanamid, Carbonyldibiuret, Mellon, Melam, Cyamelursäure, Ammelid, Melem und Mellonwasserstoff nehmen bei hoher Temperatur leicht Wasser auf und zerfallen glatt in Kohlendioxyd und Ammoniak.

Über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers

von

Prof. **Richard Přibram.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1888.)

Bekanntlich wird die specifische Drehung fast aller activen Substanzen durch verschiedene Lösungsmittel in ungleicher Weise verändert. Solche Änderung tritt auch bei Lösungen auf, welche nur eine Flüssigkeit, aber daneben noch eine gelöste inactive Substanz oder deren mehrere enthalten. Gernez[1] hat kürzlich, anknüpfend an Versuche von Biot[2] und Pasteur[3] für die Weinsäure nachgewiesen, dass deren optische Drehung durch die Gegenwart von Molybdän- und Wolframsäure und deren Salze erhöht wird und hervorgehoben, dass auch Formanid, Acetamid, Harnstoff, ferner von Säuren Arsenige- und Arsensäure, sowie Antimonsäure und die Salze dieser Säuren in ähnlicher Weise wirken. W. Hartmann[4] wies für die Camphersäure nach, dass das Drehungsvermögen derselben durch den Eintritt von Metallen an Stelle des Wasserstoffs erniedrigt werde, während schon früher festgestellt worden ist, dass Weinsäure, Äpfelsäure, Asparaginsäure u. a. in

---

1 Recherches sur l'application du pouvoir rotatoire à l'étude de certains composés qui se produisent dans les solutions d'äcide tartrique. Compt. rend. **104**, 783.

2 Mémoires de l'Academie des sciences. **16**, 259 (1837).

3 Annales de Chimie et de Physique **59**, 206.

4 Berichte der d. chem. Gesellschaft **21**, 221 ff.

ihren Salzen ein grösseres Rotationsvermögen besitzen als im freien Zustande.

Neuerlich hat Landolt[1] auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht, und den Gedanken angeregt, die Änderung des Rotationsvermögens activer Substanzen durch inactive, als Grundlage für die Analyse nicht activer Substanzen mit Hilfe des Polaristrobometers zu benützen. Er führt als Beispiel die Bestimmung der Borsäure in wässeriger Lösung an, welche sich mit Hilfe von Weinsäure ausführen lässt, deren Drehungsvermögen bei steigendem Zusatz der ersteren Säure in erheblichem Grade zunimmt.

Es ist klar, dass sich dieser Einfluss inactiver Substanzen in jenen Fällen, wo es sich um die quantitative Bestimmung mittelst des Polaristrobometers bei solchen Lösungen handelt, welche ausser der activen Substanz noch verschiedene inactive enthält, in störender Weise bemerkbar machen kann. Es war mir von Interesse, einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen und ich habe dabei zunächst die Bestimmung des Traubenzuckers ins Auge gefasst.

Die optische Ermittlung dieses Zuckers in Diabetesharn wird ja in der ärztlichen Praxis so häufig benützt und man geht dabei von der Voraussetzung aus, dass der diabetische Harn auf die Polarisationsebene ebenso einwirkt, wie eine reine Traubenzuckerlösung von gleichem Gehalt und nimmt an, dass die neben dem Zucker im Harne vorkommmenden inactiven Substanzen die Drehung nicht beeinflussen. Exacte Versuche hierüber existiren meines Wissens nicht und es ist überhaupt erst in letzter Zeit möglich geworden, dieser Frage näher zu treten, da die durch Landolt[2] und Lippich[3] verbesserten Halbschatten-Polaristrobometer eine weit schärfere Bestimmung der Drehungswinkel ermöglichen als die älteren Apparate. Es schien mir deshalb nicht überflüssig den Einfluss einiger Bestandtheile des Diabetesharnes auf die Zuckerbestimmung einer genaueren Prüfung zu unter-

---

[1] Sitzungsberichte der kön. preuss. Akademie der Wissensch. zu Berlin Bd. **48**, S. 983.

[2] Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 121.

[3] Sitzungsber. der kais. Akademie der Wissensch. Wien **91**, 1059 — Zeitschr. f. Instrumentenkunde II, 167.

ziehen. Bei dieser Untersuchung habe ich in erster Linie das Verhalten des Acetons berücksichtigen zu sollen geglaubt, da dasselbe bei schwereren Fällen von Diabetes in nicht unbeträchtlicher Menge in Harn auftritt und weil Tollens für Rohrzucker festgestellt hat, dass Aceton die Rotation desselben erhöht[1]. In der That hat die Gegenwart von Aceton auch eine nicht unerhebliche Zunahme der Drehung des Traubenzuckers zur Folge.

Die Versuche, über welche ich in Folgendem berichten will, haben jedoch noch nach anderer Richtung zu einem interessanten Ergebnis geführt, indem festgestellt wurde, dass sich der Einfluss, welchen das Aceton auf die Drehung ausübt, durch eine einfache Formel ausdrücken lässt, welche es ermöglicht, mit Hilfe von Traubenzucker den Acetongehalt in einer wässerigen Lösung zu bestimmen.

Zur Untersuchung diente ein von dem Universitätsmechaniker R. Rothe in Prag angefertigter mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat, dessen Theilkreis 0·01° und dessen Nonius 0·001° ablesen liess. Zu allen Versuchen wurde ein und dieselbe Flüssigkeitsröhre verwendet, welche, wie eine Controlmessung ergab, genau 2 *dm* Länge hatte. Durch Anwendung eines Wasserbadmantels war es leicht, die Temperatur constant bei 20° C. zu erhalten. Als Lichtquelle benützte ich die von Landolt[2] angegebene Natriumlampe. Jeder Beobachtung im gefüllten Rohre wurde die zugehörige Nullpunktsbestimmung angefügt, die Ablesung stets in zwei entgegengesetzten Quadranten vorgenommen und Druck auf die Verschlussplatten des Flüssigkeitsrohres selbstverständlich sorgfältig vermieden.

Die Darstellung des dazu erforderlichen Traubenzuckers erfolgte theils nach dem Soxhlet'schen Verfahren, theils wurde ein von Merk in Darmstadt bezogener sogenannter chemisch reiner Traubenzucker benützt, welchen ich noch durch wiederholtes Umkrystallisiren und scharfes Pressen reinigte.

---

[1] Bei Anwendung 10%iger Lösungen von Rohrzucker in Gemengen von etwa 3 Vol. Aceton und 1 Vol. Wasser fand Tollens (Ber. d. d. chem. Gesellsch. **13**, 2297), dass, wenn

für Wasser die Drehung $[\alpha D] = 66 \cdot 667$ ist, dieselbe
für Aceton + Wasser ..... 67·396 beträgt.

[2] Zeitschr. für Instrumentenkunde IV, 390.

Die Anfertigung der Lösungen geschah in folgender Weise:

Es wurde zunächst durch Auswägen eine concentrirtere Lösung von Traubenzucker in Wasser hergestellt; dieselbe war farblos. Sie wurde zur Bestimmung der specifischen Drehung des Zuckers verwendet. Da der Traubenzucker bekanntlich Birotation zeigt, so musste die Lösung längere Zeit stehen gelassen und zwischendurch wiederholt untersucht werden. Erst nach circa 30 Stunden blieben die Ablesungen constant und die aus denselben berechnete specifische Drehung erwies sich übereinstimmend mit den Angaben von Tollens. Hiernach konnte der Traubenzucker als rein angesehen werden. Von dieser concentrirten Lösung wurde in einem sorgfältig calibrirten Gefässe immer dieselbe Menge mit verschiedenen Mengen Aceton (später auch mit anderen inactiven Substanzen, deren Einfluss auf die Drehung des Zuckers geprüft wurde s. u.) versetzt und dann immer zu dem gleichen Volum mit Wasser aufgefüllt[1]. Es waren also immer dieselbe Zuckerquantität, dagegen wechselnde relative Mengen von Wasser und der anderen in Anwendung gezogenen inactiven Substanz vorhanden. Zum Vergleiche diente eine ausschliesslich mit Wasser auf dasselbe Volum gebrachte Zuckerlösung. Jedesmal wurde die Vorsicht gebraucht, die Lösungen, selbstverständlich unter Vermeidung jeder Verdunstung, so lange stehen zu lassen, bis die Drehung constant geworden war. Dies wurde durch wiederholte Untersuchung controlirt. Nur die zuletzt erhaltenen Ablenkungswinkel dienten zum Vergleiche.

In dieser Weise wurden mehrere Reihen von Versuchen unter Zugrundelegung verschiedener Zuckerquantitäten durchgeführt. Auf die ausführliche Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmateriales glaube ich verzichten zu können und theile in nachfolgender Tabelle zunächst die Resultate einer Versuchsreihe mit, bei welcher die einzelnen Lösungen in 100 cm^3 — 15·68 g wasserfreier Glycose enthielten. Die angeführten Werthe für α_D^{20} sind die Mittel aus je 20 Beobachtungen. Die grösste Differenz der einzelnen Ablesungen betrug $\pm 0{\cdot}02°$. In der Regel waren

[1] Die Messung geschah stets bei 20° C.

jedoch die Differenzen geringer und häufig wurde auch vollständige Übereinstimmung erzielt. Die Differenz δ bezeichnet den Unterschied in der Drehung zwischen der reinen und der verschiedene Acetonmengen enthaltenden Zuckerlösung.

100 cm^3 der einzelnen Lösungen enthielten 15·68 $g = c$ wasserfreier Glycose	Procentgehalt an Aceton	α_D^{20} für $l = 2\ dm$	δ	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\ \alpha}{l\ c}$
20 cm^3 Zuckerlösung + 20 cm^3 Wasser	0	16·587		52·89
20 „ „ + 1·6 cm^3 Aceton + 18·4 cm^3 Wasser	4	16·711	+ 0·124	53·29
20 „ „ + 3·2 „ „ + 16·8 „ „	8	16·810	+ 0·223	53·63
20 „ „ + 4·8 „ „ + 15·2 „ „	12	16·915	+ 0·323	53·94
20 „ „ + 6·4 „ „ + 13·6 „ „	16	17·007	+ 0·420	54·23
20 „ „ + 8 „ „ + 12 „ „	20	17·100	+ 0·513	54·53
20 „ „ + 9·6 „ „ + 10·4 „ „	24	17·187	+ 0·600	54·81
20 „ „ + 16 „ „ + 4 „ „	40	17·622	+ 1·035	56·19
20 „ „ + 20 „ „ + 0 „ „	50	17·884	+ 1·297	57·03

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, nimmt die Drehung mit steigendem Gehalt der Lösung an Aceton zu. Bezeichnet α_D den direct abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und x den Procentgehalt derselben an Aceton, so lässt sich die Beziehung durch folgende Formel ausdrücken:

$$\alpha_D = 16{\cdot}587 + 0{\cdot}026x.$$

Berechnet man mit Hilfe dieser Formel die Werthe für α_D, so ergeben sich für die beobachteten und die berechneten Drehungswinkel folgende Differenzen:

Procente an Aceton	α_D beobachtet	α_D berechnet	Differenz
0	16·587	16·587	0·000
4	16·711	16·691	+ 0·020
8	16·810	16·795	+ 0·015
12	16·915	16·899	+ 0·016
16	17·007	17·003	+ 0·004
20	17·100	17·107	— 0·007
24	17·187	17·211	— 0·024
40	17·622	17 627	— 0·005
50	17·884	17·887	— 0·003

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der früher angegebenen Empfindlichkeit des Instrumentes völlig zufriedenstellend. Die Formel gibt, wenn aus dem beobachteten Winkel auf die Procente geschlossen wird, die Procente mit ausreichender Genauigkeit, da der Fehler nicht ein Procent betragen kann.

Es liegt nahe die Frage aufzuwerfen, wie man sich diesen Einfluss des Acetons, der sich in einer Erhöhung der Rotation des Zuckers ausprägt, vorzustellen habe. Man könnte vielleicht zunächst an eine Verbindung der Glycose mit Aceton denken. Schiff[1] hat kürzlich solche Verbindungen dargestellt, aber zugleich nachgewiesen, dass sie sehr hygroscopisch sind und mit Wasser sofort in ihre Componenten zerfallen. Sie kommen also hier, wo es sich um wasserhaltige Lösungen handelt, nicht in Betracht. Berücksichtigt man aber die Eigenthümlichkeit des Traubenzuckers, in wässeriger Lösung Birotation zu zeigen, so scheint in diesem speciellen Falle die Beantwortung der angeregten Frage sich ziemlich einfach zu gestalten. Wie Dubrunfaut, Erdmann und Béchamp nachgewiesen haben[2], hängt die Erscheinung der

[1] Annalen der Chemie **244**, 24.

[2] Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen. Braunschweig 1879, S. 58.

Birotation des Traubenzuckers damit zusammen, dass diese Zuckerart in zwei Modificationen auftreten kann, einer krystallinischen und einer amorphen, welche letztere durch Schmelzen entsteht. Nur die krystallinische Form zeigt anfänglich das hohe Drehungsvermögen, die amorphe gibt sogleich das niedrige und es muss daher die erste, wenn sie in Lösung sich befindet, allmälig in die zweite übergehen.

Die hohe Rotation wird vielleicht dadurch bewirkt, dass nach dem Lösen der Krystalle anfänglich noch Molecülgruppen von activem Bau (Krystallmolecüle) in der Flüssigkeit sich befinden, und so zu der Wirkung der Einzelmolecüle auch noch die Krystalldrehung hinzukömmt. Die Krystallmolecüle zerfallen aber allmälig und es bleibt schliesslich die constante moleculare Rotation übrig.

Während nun in wässerigen Zuckerlösungen eine allmälig bis zu einer gewissen Grenze fortschreitende Verminderung der Rotation bemerkbar ist, zeigen acetonhaltige Lösungen das entgegengesetzte Verhalten, nämlich eine langsame bis zu einem Maximum fortschreitende Vermehrung, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Anfangsbeobachtung α_D^{20}	Nach 24 Stunden α_D^{20}	Nach 48 Stunden α_D^{20}
Zuckerlösung mit 50% Aceton	16·587	17·245	17·884
„ „ 40 „ „	17·010	17·575	17·587

Ist die oben erwähnte Erklärung der Ursache der Birotation richtig, dann könnte man annehmen, dass durch Zufügung von Aceton wieder ein Zusammentreten der Einzelmolecüle des Zuckers zu grösseren Gruppen erfolgt und zwar um so mehr, je mehr Aceton in der Lösung vorhanden ist. Die Bildung solcher grösserer Molecülgruppen würde allmälig erfolgen, bei einer 50% Aceton haltenden Lösung wäre die Grenze erst nach 48 Stunden erreicht. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht die durch Versuche ermittelte Thatsache, dass wenn der Gehalt der Lösung an Aceton 50% übersteigt, eine Trübung der Flüssigkeit eintritt, die anfänglich beim Schütteln wieder verschwindet, bei weiterer Zugabe von Aceton sich jedoch erhält

und zunimmt. In reinem Aceton ist der Traubenzucker nicht löslich.

Es war mir von Interesse, das Verhalten der Lösungen von gleichem Zuckergehalt und wechselndem Aceton- und Wassergehalt beim Durchfliessen durch capillare Röhren kennen zu lernen. Zu den Versuchen dienten dieselben Lösungen, deren Drehungsvermögen bestimmt worden war und es wurde derselbe Apparat benützt, den ich schon früher bei meinen Untersuchungen über die specifische Zähigkeit in Anwendung gezogen habe.[1]

Da das Aceton eine wesentlich geringere Zähigkeit besitzt als das Wasser[2], so hätte möglicherweise steigender Acetongehalt, bei gleichzeitig verminderter relativer Wassermenge, die Zähigkeit der Flüssigkeit herabdrücken können. Die Versuche ergaben jedoch mit Steigerung des Acetongehaltes der Lösung eine Zunahme der Zähigkeit. Dies kann als Stütze der oben ausgesprochenen Ansicht gelten, denn es ist leicht verständlich, dass durch Zusammentreten der Einzelmolecüle zu grösseren Gruppen die innere Reibung erhöht werden kann. Ich will jedoch nicht unterlassen hervorzuheben, dass, soweit meine Versuche bis jetzt reichen, die angegebene Erklärung nur für Traubenzucker zulässig erscheint.

Versuche, die in meinem Laboratorium mit Weinsäure vorgenommen wurden und über die ich bald in der Lage sein werde, ausführlicher zu berichten, haben ergeben, dass die Drehung dieser Säure durch Aceton in erheblicher Weise verringert wird.[3] Für diese Erscheinung kann wohl die oben angegebene Erklärung nicht als giltig angesehen werden. Bekanntlich zeigt Weinsäure auch keine Birotation.

Die im Vorstehenden besprochene Erhöhung der Drehung des Traubenzuckers durch Aceton wird bei der polaristrobometrischen Bestimmung des Zuckers im Diabetes-Harn dann zu berücksichtigen sein, wenn es sich um Harne handelt, welche

---

[1] Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution. Sitzungsber. d. k. Akademie der Wissensch. **80**, II, S. 17 (1879).

[2] Die specifische Zähigkeit derselben bei 20° C. beträgt 22. Vergl. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. **84**, II (1881).

[3] Vergl. Landolt, Berichte d. d. chem. Gesellsch. **13**, 2332.

mehr als 5% Zucker enthalten und bei welchen der Acetongehalt ein Procent übersteigt. Unterhalb dieser Grenze konnte mit dem früher beschriebenen Halbschattenapparat keine angebbare Differenz in der Ablenkung durch reine und acetonhaltige Zuckerlösung constatirt werden.

Da in Fällen von Diabetes die Harnstoffausscheidung in enormer Weise gesteigert zu sein pflegt, so habe ich auch einige Versuche angestellt, um den Einfluss des Harnstoffs auf die optische Bestimmung des Zuckers kennen zu lernen.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in analoger Weise wie früher angegeben. In immer derselben Menge Zuckerlösung wurden verschiedene Mengen Harnstoff gelöst und dann mit Wasser zu dem gleichen Volum aufgefüllt. 100 cm^3 der einzelnen Lösungen enthielten $15 \cdot 797$ g wasserfreier Glycose und wechselnde Harnstoff- und Wassermengen. Die Werthe für α_D^{20} in folgender Tabelle sind die Mittel aus je 20 Beobachtungen:

	Procentgehalt auf Harnstoff	α_D^{20} für $l = 2$ dm	Differenz	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\,\alpha}{l\,c}$
100 cm^3 der einzelnen Lösungen enthielten $15 \cdot 797 g = c$ wasserfreien Traubenzuckers	0	16·714		52·91
	4	16·693	— 0·021	52·84
	8	16·621	— 0·072	52·61
	12	16·500	— 0·121	52·23
	16	16·411	— 0·089	51·95

Wie diese Zusammenstellung zeigt, bewirkt Harnstoff eine Verminderung der Drehung des Traubenzuckers. Die Differenzen sind jedoch hier zu klein, als dass sich aus den erhaltenen Zahlen ein bestimmtes Gesetz ableiten liesse. Der für 4% Harnstoff erhaltene Ausschlag steht noch an der Grenze der möglichen Beobachtungsfehler des Instrumentes. Immerhin wäre dieser Einfluss des Harnstoffes namentlich bei zuckerarmen Harnen

zu beachten, da ein geringer Zuckergehalt verdeckt werden und der Beobachtung entgehen kann.

Noch möchte ich erwähnen, dass auch Ammoniumsalze die Drehung des Zuckers zu vermindern im Stande sind. Ich habe in dieser Beziehung das Ammoniumcarbonat näher untersucht. Folgendes sind die erhaltenen Werte.

	Procentgehalt an Ammonium-carbonat	α_D^{20} für $l = 2\ dm$	δ	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\ \alpha}{l\ e}$
100 cm^3 der einzelnen Lösungen enthielten 16·46 $g = c$ wasserfreie Glycose	0	17·392		52·831
	2	17·249	— 0·143	52·397
	4	17·194	— 0·198	52·224
	6	16·908	— 0·484	51·361
	8	16·825	— 0·567	51·109
	10	16·741	— 0·651	50·853

Auch Phosphate können die Rotation des Traubenzuckers im Sinne einer minimalen Verringerung beeinflussen. Indess macht sich diese Wirkung erst bei einem Gehalt von 8—10% bemerkbar.

Worm-Müller[1], welcher eine grosse Reihe vergleichender Bestimmungen des Traubenzuckers im Harne durch Titrirung und Polarisation durchgeführt hat, fand bei letzterem Verfahren durchschnittlich 0·35% weniger Zucker als bei Titrirung. Er hält die Titrirung für die richtigere Bestimmungsmethode und glaubt, dass die im Harn der Diabetiker vorkommenden linksdrehenden Stoffe die Differenzen, welche in einigen Fällen auf 0·7 bis 2·4% gesteigert wurden, bedingen. Es ist jedoch nicht nothwendig, in allen Fällen an das Vorhandensein linksdrehender Substanzen zu denken, da, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, auch manche inactive Bestandtheile des Harnes die Zuckerbestimmung sowohl im Sinne einer Erhöhung wie in dem einer Verminderung des

[1] Pflügers Archiv f. Physiologie **35**, 76—108.

gefundenen Zuckergehaltes gegenüber dem wirklichen, zu beeinflussen vermögen und es kann, wie bereits erwähnt, auch der Fall vorkommen, dass ein geringer Zuckergehalt in Folge der Einwirkung der inactiven Stoffe bei der optischen Bestimmung ganz übersehen wird. Es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, festzustellen, wie sich noch andere als die bis jetzt geprüften inactiven Harnbestandtheile dem Traubenzucker gegenüber verhalten.

Will man die durch Aceton herbeigeführte Erhöhung der Rotation des Traubenzuckers, wie früher dargelegt, als Verminderung der Löslichkeit gelten lassen und dieselbe auf eine Ausscheidung von Molecülaggregaten zurückführen, dann könnte man annehmen, dass Harnstoff, Ammoniumcarbonat und andere die Drehung verringernde Stoffe die Löslichkeit des Traubenzuckers erhöhen und den Zerfall von Molecülgruppen in Einzelmolecüle in noch höherem Grade herbeiführen, als dies durch Wasser geschieht.

Über ein Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff

von

Carl von Kutschig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Maly
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1888.)

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Maly untersuchte Herr Assistent Erhardt die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff, um die Frage zu entscheiden, ob man so zum Thioharnstoff gelangen könne.

Von letzterem Körper wurde jedoch nichts nachgewiesen, wohl aber isolirte Herr Erhardt aus der Einwirkungsmasse einen neuen, phosphor- und schwefelhältigen, in prachtvollen Krystallen sich ausscheidenden Körper. Die Untersuchung desselben wurde mir später überlassen, als Herr Erhardt aus dem Laboratorium austrat.

Die vortheilhafteste Darstellungsweise dieser neuen Verbindung ist folgende: Zwei Molecüle Harnstoff und ein Molecül Phosphorpentasulfid (1 Gewichtstheil Harnstoff auf 2 Gewichtstheile P_2S_5) werden im feinzerriebenen Zustande so innig als möglich mit einander gemischt, in einen geräumigen Kolben geschüttet, welchen man auf dem Wasserbad mit der Vorsicht erhitzt, dass auch der Kolbenhals constant warm bleibt.

Zwischen 80 und 90° C. wird die Masse zähflüssig und bläht sich stark auf infolge stürmischer Schwefelwasserstoffentwickelung. In 20—30 Minuten ist die Reaction beendet und man sieht den Kolben bis am Halse mit einer gelblichweissen, blasigen und leicht zu zerbröckelnden Masse erfüllt. Giesst man nun eine

genügende Wassermenge dazu, so tritt bedeutende Erwärmung ein, während neuerdings eine beträchtliche Menge von Schwefelwasserstoff entweicht.

Wie ich mich überzeugt habe, ist in der Schmelze, beim gegebenen Verhältniss zwischen Harnstoff und Phosphorpentasulfid, nur wenig vom letzteren noch enthalten, auch tritt beim Übergiessen von gepulverten P_2S_5 mit kaltem Wasser nur eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung ein. In obigem Falle muss also das Wasser eine bedeutende Rolle spielen, und wird höchst wahrscheinlich erst in diesem Stadium der Darstellung die nun zu besprechende Substanz gebildet.

Nachdem die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat, wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingeengt. Auf dem Filter bleibt eine gelblichgraue Masse zurück, welche nicht weiter untersucht worden ist. Aus dem Filtrate krystallisirt zuerst eine grosse Menge Monoammoniumphosphat, später aber die neue Substanz, die durch Umkrystallisiren von den letzten Partien $NH_4H_2PO_4$ befreit werden muss.

Aus 50 *g* Harnstoff bekommt man so 8—10 *g* der vollkommen reinen Substanz. Die Ausbeute ist also nicht gross und sie wird noch herabgesetzt beim wiederholten Umkrystallisiren aus heissem Wasser, da letzteres, wenn auch langsam, eine Zersetzung bewirkt.

Die Substanz ist gewöhnlich blassgelb und durchsichtig, kann aber durch Thierkohle entfärbt werden. Sie scheidet sich meist in prachtvollen, grossen, seltener auch in kleinen seidenglänzenden Krystallen aus.

Die krystallographischen Messungen übernahm in liebenswürdiger Weise Herr Kohn, Assistent beim Prof. Hofrath Zepharovich; er berichtet darüber Folgendes:

„Das Krystallsystem der schwefelgelben bis blassgelben Krystalle ist monosymmetrisch:

$$a : b : c' = 0 \cdot 7651 : 1 : 0 \cdot 5862$$
$$\beta = 77^\circ\ 57'.$$

Beobachtet wurden vorwaltend

$$c = \{001\}\ oP,\ b = \{010\} \infty P\infty,\ m = \{110\} \infty P,$$

untergeordnet

$$* \; p' = (\bar{1}11) + P, \; o = \{111\} - P, \; r' = \{\bar{2}01\} \, 2\breve{P}\infty$$

und berechnet die Winkel:

c (001) : b	(010)	= 90°	—	—
: m	(110)	= 80	23′	—
: r'	($\bar{2}$01)	= 65	34	34″
: p'	($\bar{1}$11)	= 48	19	—
: o	(111)	= 39	7	36
m (110) : m''	(1$\bar{1}$0)	= 73	37	—
p' ($\bar{1}$11) : p''	($\bar{1}\bar{1}$1)	= 53	58	46.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, und reagirt stark sauer; ein Krystall, im Glasrohr erhitzt, zerfällt zuerst in Splitter, die beim weiteren Erwärmen sich aufblähen unter Entwickelung von H_2S und Ammoniak und Hinterlassen einer weissen, porösen Masse, die beim heftigen Glühen nur langsam verkohlt. Der Phosphor bleibt dann als Metaphosphorsäure zurück. Die Substanz gibt keine Phosphorsäurereaction, ist gar nicht hygroskopisch, riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, obwohl sie, selbst nach Wochen, nicht merklich an Gewicht abnimmt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0·4000 *g* Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:
0·1750 CO_2 entsprechend 11·92% C und 0·1505 H_2O, entsprechend 4·18% H;

II. 0·4400 *g* Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:
0·1915 CO_2 entsprechend 11·86% C und 0·1615 H_2O, entsprechend 4·10% H;

III. 0·4223 *g* Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:
79·0 cm^3 N bei 18° C. und 751 *mm* Bar. St., entsprechend 0·0908 N oder 21·5% N;

IV. 0·2910 *g* Substanz, nach Kolbe oxydirt, gaben:
0·1610 $Mg_2P_2O_7$ oder 15·46% P und 0·6530 $BaSO_4$ oder 30·80% S;

V. 0·2515 *g* Substanz, nach Carius oxydirt, gaben:
0·5578 $BaSO_4$, entsprechend 30·50% S.

VI. 0·2910 *g* Substanz (nach Carius) gaben:
0·1575 $Mg_2P_2O_7$ oder 15·29% P.

Daraus ergibt sich:

	C	H	N	P	S	O
I.	11·92	4·18	—	—	—	—
II.	11·86	4·10	—	—	—	—
III.	—	—	21·50	—	—	—
IV.	—	—	—	15·46	30·80	—
V.	—	—	—	—	30·50	—
VI.	—	—	—	15·29	—	—
Berechnet für $C_2H_8N_3PS_2O_2$:	11·94	3·98	20·90	15·42	31·84	15·92

Die Substanz, welche kein Krystallwasser enthält, wird also durch die empirische Formel

$$C_2H_8N_3PS_2O_2$$

ausgedrückt.

Um über die Natur dieser Verbindung einigen Aufschluss zu erhalten, wurde sie der Einwirkung verschiedener Reagentien ausgesetzt. Da sie sauer reagirt, wurde die Darstellung eines Silbersalzes versucht.

Ein Gramm Substanz in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Silberacetatlösung von bestimmten Silbergehalt gefällt, gab einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher im Dunkeln filtrirt und im Vacuum zum Trocknen gestellt wurde. Trotz dieser Vorsicht färbte sich die erhaltene Silberverbindung bräunlich.

0·4015 *g* dieses Silbersalzes gaben:
0·1930 AgCl entsprechend 36·11% Ag.

Berechnet für

$$C_2H_7AgN_3PS_2O_2 — 35·06\%\ Ag.$$

Dieses Plus kann wohl durch eine kleine Zersetzung des Silbersalzes erklärt werden. Bei einer Stickstoffbestimmung desselben Salzes erhielt man aus

0·2900 *g* — 36·5 cm^3 N bei 17° C. und 733 *mm* Bar. St.

entsprechend

0·0406 *g* Stickstoff, oder 14·00% N.

Berechnet für

$C_2H_7AgN_3PS_2O_2$ — 13·63% N.

Die gefundenen Procentzahlen für Silber und Stickstoff

36·11 und 14·00

verhalten sich zu dem Atomgewichte der betreffenden Elemente wie 1 : 3; es kommen somit in der Verbindung auf 1 Silber 3 Stickstoff, wie es die Formel

$$C_2H_7AgN_3PS_2O_2$$

verlangt.

Ein zweites Silbersalz bekam man auf folgende Art: Ein Gramm Substanz wurde in Wasser gelöst und langsam einfliessen gelassen in einer ammoniakalischen Lösung von 2·54 *g* Silbernitrat. Man bekam so einen weissen, voluminösen Niederschlag, der alles zugegossene Silber enthielt, da im Filtrat keine Spur dieses Metalles nachzuweisen war. Die verbrauchte Silbermenge entspricht aber einer Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_2H_5Ag_3N_3PS_2O_2.$$

Wurde etwas mehr Silber zugesetzt, so konnte es auch im Filtrate nachgewiesen werden. Trotzdem erhielt man bei einer Silberbestimmung keine befriedigenden Zahlen, was zurückzuführen ist auf die grosse Lichtempfindlichkeit der Substanz. Gegen Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure zeigt sie sich sehr widerstandsfähig.

Um über die Stellung der Stickstoffatome in der ursprünglichen Substanz etwas zu erfahren, wurden 0·1505 *g* davon im Hüfner'schen Apparat mit Bromlauge zersetzt, wobei 8·4 cm^3 N bei 19° C und 733·5 *mm* Bar. St. aufgefangen wurden, entsprechend 6·2% N, also etwas unter $^1/_3$ der in der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge.

Bei der Destillation von 0·5965 *g* Substanz mit Natronlauge, Auffangen des entweichenden Ammoniaks in Salzsäurewasser und Fällen des entstandenen Salmiak als $(NH_4)_2PtCl_6$ erhielt man

0·2934 Platin, entsprechend 0·0416 N oder 6·97%, also wieder $^1/_3$ der in der Substanz enthaltenen Menge dieses Elementes.

Durch diese zwei Versuche wurde also festgestellt, dass eines der drei in der Substanz enthaltenen Stickstoffatome eine andere Stellung einnehmen muss als die übrigen zwei.

Es wurde nun versucht die Substanz zu entschwefeln, indem man 3 *g* derselben mit 16 *g* geschlemmten Bleioxyd circa 1 Stunde lang kochte, filtrirte und den Niederschlag qualitativ untersuchte. Gefunden wurden Schwefelblei und Bleiphosphat. Das Filtrat gab nach dem Abkühlen schöne, lange, farblose Nadeln, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren reinigen liessen. Sie enthielten weder Schwefel noch Phosphor und waren sehr leicht löslich in heissem, schwer aber in kaltem Wasser.

0·2175 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO:

0·1575 CO_2 entsprechend 20·55% C
und 0·1085 H_2O „ 5·56 „ H –

berechnet für Biuret + Wasser ($C_2H_5N_3O_2 + H_2O$):

20·00% C und 5·78% H,

was für ein einmaliges Umkrystallisiren des Biurets eine befriedigende Übereinstimmung gibt. — Ferner gaben 0·1090 *g* derselben Substanz 34·0 cm^3 N bei 19° C. und 752 *mm* Bar. St.

entsprechend 0·0385 N oder 35·32% N;
berechnet für Biuret + aq: 34·80 „ N.

Bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, nahmen 0·2395 *g* der Substanz um 0·0355 *g* ab, entsprechend 14·81% Wasser. Das krystallisirte Biuret enthält aber 14·88% Wasser. Kein Zweifel also, dass die vorliegende Substanz Biuret war; sie gab auch die schöne Reaction mit $CuSO_4$ und Natronlauge und schmolz unter Zersetzung bei 192° C. Die Mutterlauge des Biuret erwies sich aber noch als schwefel- und phosphorhältig und konnte durch stundenlanges Kochen mit Bleioxyd nicht weiter ihres Schwefels beraubt werden; dies gelang nur unter Anwendung einer kalischen Bleilösung. Diese, in der Mutterlauge enthaltene

Substanz, deren Menge 1·4 *g* betrug (Biuret nur 1·0 *g*), konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden und wurde daher auch nicht analysirt.

Aus dem Gesagten lässt sich nun folgern, dass die beiden in der Substanz enthaltenen Schwefelatome nicht eine gleiche Stellung einnehmen können, was auch durch folgenden Versuch sehr wahrscheinlich gemacht wird.

0·1260 *g* Substanz entfärbten 18·8 cm^3 einer Jodlösung (von 0·0089 Jod per cm^3) entsprechend 0·021087 *g* Schwefel, oder 16·72% S, also circa der Hälfte des Schwefelgehaltes der Substanz.

Glatter als mit Bleioxyd erfolgt die Spaltung mit mässig concentrirter Salzsäure. — Einige Gramm der Substanz (4—5) wurden mit circa 80 cm^3 Salzsäure (spec. Gew. = 1·1) bei Luftzutritt gekocht, wobei Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen. Als die Hälfte der Salzsäure weggedampft war, liess man den Rückstand langsam abkühlen und bekam da schöne, grosse Krystalle von Biuret.

Die Mutterlauge enthielt neben Salzsäure viel Phosphorsäure und etwas Ammoniak Die Salzsäure wirkt also in unserem Falle derart, dass sie die zersetzende Wirkung des Wassers auf die Substanz gewaltig befördert. Eine Spaltung aber im Sinne der Gleichung

$$C_2H_8N_3PS_2O_2 + 2H_2O + O_2 = C_2H_5N_3O_2 + H_3PO_4 + 2H_2S$$

kann nur unter Aufnahme von Sauerstoff erfolgen. Schliesst man letzteren aus, so müsste die Spaltung nach der Gleichung verlaufen:

$$C_2H_8N_3PS_2O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + H_3PO_2 + 2H_2S$$

und es müsste unterphosphorige Säure nachzuweisen sein.

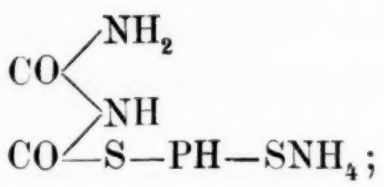
Um sich davon zu überzeugen, wurden einige Gramm Substanz mit Salzsäure im Kohlensäurestrom gekocht. Nach einer Stunde hatte die Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört und die rückständige Flüssigkeit erwies sich als sehr stark reducirend, so dass z. B. $CuCl_2$ in Cu_2Cl_2, Quecksilbersublimat in Calomel umgewandelt wurden, während Silbernitrat einen weissen, sich rasch schwärzenden Niederschlag gab.

Auf Platinblech erhitzt verbreitete die Flüssigkeit den charakteristischen Phosphorwasserstoffgeruch, auch wurden kleine, weisse Flämmchen des brennenden Phosphorwasserstoffes sichtbar. Die Flüssigkeit gab also alle Reactionen der phosphorigen (oder unterphosphorigen) Säure, und dürfte also die Spaltung nach der Gleichung:

$$C_2H_8N_3PS_2O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + H_3PO_2 + 2H_2S$$

erfolgen. Dieselben Resultate erhielt man auch durch Erhitzen der Substanz mit Salzsäure auf 130° C. im zugeschmolzenen Rohre. In beiden Fällen hätte aber unterphosphorige Säure nachgewiesen werden müssen. Die einzig brauchbare Reaction zur Erkennung dieser Säure neben phosphoriger Säure, nämlich die Entfärbung von Jodamylum konnte nicht angewendet werden, da die ursprüngliche Substanz ebenfalls Jodamylum entfärbt und man in Zweifel bleiben musste, ob eine allfällige Entfärbung von der genannten Säure, oder von noch unzersetzt gebliebener Substanz hergerührt hatte. Übrigens wurde Jodamylum von der rückständigen Flüssigkeit reichlich entfärbt. Dass diese aber $HgCl_2$ nicht bis zu Quecksilber zu reduciren vermochte, ist sehr auffallend.

Trotz der hier besprochenen und einiger anderen hier nicht erwähnten Versuche gelang es nicht, die wahre Natur dieser eigenthümlichen Verbindung zu ergründen, wahrscheinlich ist sie ein Abkömmling des Biurets oder der Thioallophansäure z. B.:



es sei aber gleich gesagt, dass einige Resultate der Untersuchung mit dieser Auffassung der Verbindung nicht in Einklang zu bringen sind. Ich übergebe trotzdem die Arbeit der Öffentlichkeit, da ich nicht weiss, ob ich mich mit der besprochenen Substanz noch weiter befassen werde.

Über die Einwirkung von Anilin auf Chinonphenylimid und Diphenylparazophenylen. Synthese des Dianilidochinonanils und des Azophenins

von

Dr. **Ernst v. Bandrowski.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1888.)

In meiner vorigen Abhandlung[1] habe ich bewiesen, dass die Bildung des Chinonphenylimids aus Paraoxydiphenylamin und des Diphenylparazophenylens aus Diphenylparaphenylendiamin in eine Parallele mit der Bildung des Chinons aus Hydrochinon gestellt werden kann. Hieraus glaubte ich den Schluss ziehen zu können, dass sowohl Chinonphenylimid wie auch Diphenylparazophenylen ein dem Chinon analoges Verhalten zeigen werden.

Ich erlaube mir meine ersten Versuche in dieser Richtung schon jetzt vorzulegen; dieselben behandeln das Verhalten des Chinonphenylimids und des Diphenylparazophenylens gegen Anilin.

Gemäss den Untersuchungen von Hoffmann[2], Wichelhaus[3] u. A. wirkt Anilin auf Chinon nach der Gleichung

$$3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_2O_2(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_4(OH)_2$$

d. h. es wird neben Hydrochinon das sogenannte Chinondianilid gebildet.

---

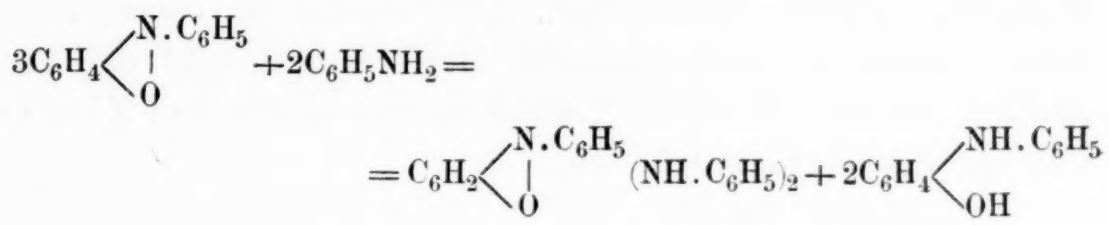
[1] Monatshefte für Chemie, 1888, Februar-Heft.

[2] Jahresbericht 1863, 15. Beilstein's Handbuch, I. Auflage, 1709.

[3] Berichte 5, 851.

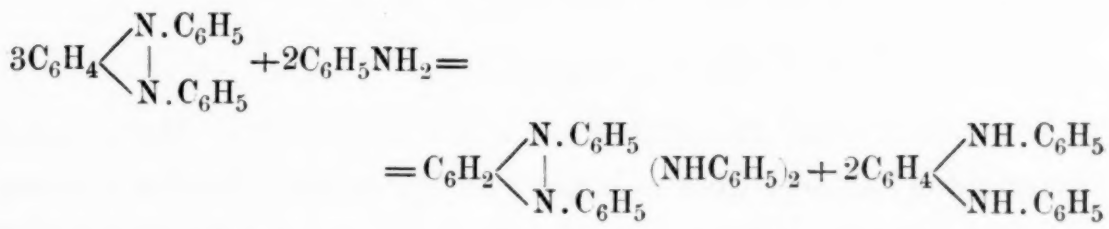
Falls meine eingangs angedeutete Vermuthung zutreffend ist, sollte

a) aus Chinonphenylimid gemäss der Gleichung



neben Paraoxydiphenylamin das zuerst von Zincke[1] dargestellte Dianilidochinonanil zu erhalten sein; dagegen

b) aus Diphenylparazophenylen gemäss der Gleichung



neben Diphenylparaphenylendiamin, ein Körper von der Formel $C_{30}H_{24}N_4$ gebildet werden. Da nun nach einer vor Kurzem[2] publicirten Ansicht von O. Fischer und E. Hepp eben diese Formel und obige Structur dem Azophenin zukommen sollen, gewann die eventuelle Reaction zwischen Diphenylparazophenylen und Anilin um so mehr Interesse, als dieselbe, falls sie wirklich zu Azophenin führen würde, einen experimentellen Beweis der Ansichten O. Fischer's und E. Hepp's bilden könnte.

Meine diesbezüglichen Erfahrungen sind folgende:

I.

Chinonphenylimid und Anilin reagiren gegenseitig sehr leicht — denn schon bei gewöhnlicher Temperatur — doch langsam. Ich operirte also nach folgender Vorschrift: Ein Theil Chinonphenylimid wurde mit 15—20 Theilen Anilin im Wasserbade durch etwa 30 Minuten erwärmt, sonach Weingeist in grossem Überschusse hinzugethan. Es fällt ein dunkelrothbrauner, durchwegs einheitlich krystallinischer Niederschlag, der auf dem Filter

---

[1] Berichte 18, 787.

[2] Berichte XXI, 4. Heft.

vom überschüssigen Anilin durch Weingeist befreit und aus letzterem umkrystallisirt wurde. Es sind dies kleine, dunkelrothbraune, fettglänzende Krystalle, welche in Wasser ganz, in Weingeist schwer löslich sind. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelblutroth. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist bei 196—197°[1], sonst besass es alle von Zincke l. c. angeführten Eigenschaften.

Die Analyse ergab:

0·16 *g* gaben 0·4602 *g* CO_2 und 0·0765 *g* H_2O

erhalten	Formel $C_{24}H_{19}N_3O$ verlangt
C = 78·44	C = 78·89
H = 5·31	H = 5·23

In der vom Dianilidochinonanil restirenden Mutterlauge konnte das Paraoxydiphenylamin sehr leicht aufgefunden werden. Zu dem Zwecke wurde aus der Mutterlauge der Weingeist vertrieben und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt. Nachdem das Anilin übergegangen, steigt die Temperatur weit über 300 und es destillirt Paraoxydiphenylamin. Dasselbe kann auch auf eine bequemere Weise abgeschieden werden. Man digerirt das vom Weingeist befreite Filtrat mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure und fügt zur Lösung Natriumacetat im Überschusse. Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenes Paraoxydiphenylamin, das nach einiger Zeit sich krystallinisch abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz das Paraoxydiphenylamin bei 70°, auch konnte es mittels Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung in das so charakteristische Chinonphenylimid umgewandelt werden.

Es soll noch hervorgehoben werden, dass ich neben Paraoxydiphenylamin keine anderen Reductionsproducte aufgefunden habe.

Ich versuchte zuletzt den Reactionsverlauf quantitativ zu verfolgen, umsomehr als das Dianilidochinonanil überaus wenig in kaltem Weingeist löslich ist. Zu diesem Zwecke wurde Chinonphenylimid in Mengen von 0·1 *g* mit 2—3 *g* Anilin in

[1] Berichte XVIII, Zincke gab den Schmelzpunkt 202—203° an.

Eprouvetten während 30 Minuten im Wasserbade bei 100° erwärmt, sonach mit Weingeist das Dianilidochinonanil gefällt und dasselbe auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen.

Die erhaltenen Resultate sind:

I. 0·1 *g* Chinonphenylimid gaben 0·060 *g* des Anils, d. h. 60 Procent,

II. 0·1 *g* Chinonphenylimid gaben 0·066 *g* des Anils, d. h. 66 Procent,

III. 0·2 *g* Chinonphenylimid gaben 0·128 *g* des Anils, d. h. 64 Procent.

IV. 0·1 *g* Chinonphenylimid gaben 0·067 *g* des Anils, d. h. 67·00 Procent,

oder im Mittel gaben 0·1 *g* Chinonphenylimid 0·0642 des Anils, d. h. 64·2 Procent statt 66·48, welche von der Gleichung:

$$3C_{12}H_9NO + 2C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{19}N_3O + 2C_{12}H_{11}NO$$

verlangt werden.

II.

Zwischen Diphenylparazophenylen und Anilin verlauft die Reaction ganz analog. Ich hielt mich an folgende Vorschrift:

Ein Theil Diphenylparazophenylen wurde mit 15 bis 20 Theilen Anilin in einem Kölbchen bei einer Temperatur von 100—110° während 15—30 Minuten erwärmt. Beim Erkalten fallen kleine, granatrothe Blättchen nieder, da jedoch ein Theil der Verbindung im angewandten Anilin gelöst bleibt, so fällte ich nach vollendeter Reaction den Körper durch einen grossen Überschuss von Weingeist. Ich erhielt einen granatrothbraunen Niederschlag, welcher auf dem Filter mit kochendem Weingeist gewaschen wurde. Derselbe ist, wie die später angeführte Analyse (I) zeigt, vollkommen rein, doch habe ich vorsichtshalber denselben aus Benzol umkrystallisirt. So erhielt ich einen aus granatrothen, glänzenden Blättchen bestehenden Körper, der bei 232° schmolz, in Weingeist fast unlöslich, dagegen von Benzol, Toluol, Anilin oder Nitrotoluol gelöst wird. Auch gibt er mit concentrirter Schwefelsäure eine rothviolette Lösung, welche bei etwa 300° kornblumenblau wird und mit Wasser verdünnt, eine prachtvolle, carmoisinrothe Fluorescenz zeigte.

Die Resultate der Analysen sind:

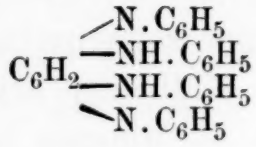
I. 0·2029 *g* (der nicht umkrystallisirten) Substanz gaben 0·6068 *g* CO_2 und 0·1072 *g* H_2O.

II. 0·1792 *g* (der aus Benzol umkrystallisirten) Substanz gaben 0·536 *g* CO_2 und 0·0925 *g* H_2O.

III. 0·1896 *g* Substanz gaben 21·5 cm^3 Stickstoff bei B = 737·5 w = 15·357 t = 18.

	also erhalten I	II	III	Formel $C_{30}H_{24}N_4$ verlangt
C =	81·56	81·58		81·81
H =	5·87	5·85		5·45
N =	—	—	12·69	12·74

Dieses Ergebniss und obige Eigenschaften beweisen, wie ich glaube, dass erstens aus Diphenylparazophenylen und Anilin wirklich Azophenin gebildet wird, zweitens dass letzterem wirklich die Formel $C_{30}H_{24}N_4$ zukommt und nicht die seinerzeit von Witt angenommene $C_{36}H_{29}N_5$ endlich drittens, dass thatsächlich dem Azophenin die von O. Fischer und E. Hepp entwickelte Constitutionsformel:



zugeschrieben werden darf.

In dem Filtrat vom Azophenin befindet sich nur das Diphenylparaphenylendiamin $C_{18}H_{16}N_2$. Dasselbe habe ich aus dem vom Weingeist befreiten Filtrate mittels verdünnter Salzsäure abgeschieden, wobei das vorhandene Anilin in Lösung übergeht. Das Diphenylparaphenylendiamin bildete nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin graulich silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 132°, welche sich mit concentrirter Salpetersäure purpurroth färbten, ausserdem in benzolischer Lösung mittels Quecksilberoxyd sehr leicht in das Diphenylparazophenylen übergeführt werden konnten.

Auf Grund obiger Thatsachen komme ich zu dem Schlusse, dass die Einwirkung von Anilin auf Diphenylparazophenylen thatsächlich nach folgenden Gleichungen verlauft:

a) $C_{18}H_{14}N_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{12}N_2(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2$
b) $2C_{18}H_{14}N_2 + 2H_2 = 2C_{18}H_{16}N_2$.

Da das Azophenin in Alkohol fast unlöslich ist, so versuchte ich auch obige Gleichungen quantitativ zu verfolgen, wobei ich mich derselben Methode wie früher bediente. Die erhaltenen Resultate sind:

I. 0·2 *g* Diphenylparazophenylen gaben 0·121 = 60·5 Procent Azophenin,
II. 0·1 *g* Diphenylparazophenylen gaben 0·061 = 61·0 Procent Azophenin,
III. 0·1 *g* Diphenylparazophenylen gaben 0·059 = 59·0 Procent Azophenin,
IV. 0·1 *g* Diphenylparazophenylen gaben 0·058 = 58·0 Procent Azophenin,
V. 0·1 *g* Diphenylparazophenylen gaben 0·061 = 61·0 Procent Azophenin,

es wurden somit im Mittel 59·9 Procent Azophenin gebildet statt 56·84, welche nach obigen Gleichungen entstehen sollten.

Dieses um 3 Procent zu hohe Resultat könnte auf die Weise erklärt werden, dass der nach der Gleichung *a)* entstehende Wasserstoff nicht quantitativ zur Reduction nach Gleichung *b)* verwendet wird, sondern dass ein kleiner Theil desselben unbenutzt fortgeht, demzufolge wird mehr wie ein Drittel des Diphenylparazophenylens in Azophenin umgewandelt. Daraus wäre weiter zu folgern, dass bei der Einwirkung von Anilin in Gegenwart von oxydirenden Agentien auf Diphenylparazophenylen, letzteres quantitativ in Azophenin überzuführen wäre. Diese Reaction würde die beste Methode zur Darstellung des Azophenins bilden und wird dies der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Schliesslich versuchte ich zu ermitteln, in wie weit die Ausbeute an Azophenin von der Temperatur abhängig ist.

Die diesbezüglichen Zahlen sind:

I. 0·1 *g* Azophenylen gaben bei 80° während 30 Minuten 0·0592 Azophenin.
II. 0·1 *g* Azopbenylen gaben bei 100—110° während 30 Minuten 0·0586 Azophenin.

III. 0·1 *g* Azophenylen gaben bei 120—130° während 30 Minuten 0·0620 Azophenin.

IV. 0·1 *g* Azophenylen gaben bei 140—150° während 60 Minuten 0·0604 Azophenin.

V. 0·1 *g* Azophenylen gaben bei 160—170° während 30 Minuten 0·560 Azophenin.

VI. 0·1 *g* Azophenylen gaben bei 170—180° während 30 Minuten 0·0404 Azophenin.

VII. 0·1 *g* Azophenylen gaben bei 170—180° während 60 Minuten 0·0420 Azophenin.

Diese Zahlen zeigen, dass beim Verlauf der Reaction oberhalb 160 die Ausbeute an Azophenin sich verringert. Es stimmt dies mit der von O. Witt einerseits und O. Fischer und E. Hepp anderseits festgestellten Thatsache, dass auch bei Anwendung anderer Darstellungsmethoden das Quantum an Azophenin bei höheren Temperaturen immer kleiner wird und zuletzt ganz verschwindet, wogegen andere verwandte Körper entstehen, welche mit dem Namen Induline bezeichnet werden. Ich halte es nun für möglich, dass jene Körper zum Theile Producte einer weiteren analogen Einwirkung des Anilins auf Azophenin sind, was in Betracht der Constitution desselben umso wahrscheinlicher erscheint, als dasselbe noch zwei Wasserstoffatome jedenfalls in derselben Lage besitzt, in welcher die im Diphenylparazophenylen durch Anilinreste vertreten waren.

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

von

Friedrich Reinitzer,

Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität in Prag.

Aus dem pflanzenphys. Institute des Prof. Ad. Weiss
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1888.)

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren theilte ich das Ergebniss einiger Untersuchungen[1] über ein in der Wurzel der Möhre vorkommendes Cholesterin mit, welches von Aug. Husemann den Namen Hydrocarotin erhalten hat. Ich führte damals aus, dass dasselbe, wenn auch nicht in der von Husemann vermutheten Art, mit dem rothen Farbstoff der Möhren, dem Carotin, in Zusammenhang zu stehen scheine und durch letzteres wieder mit dem Chlorophyllfarbstoffe. Es musste daher von Interesse sein, die nähere Natur dieses Körpers zu ergründen. Da derselbe jedoch schwierig in grösserer Menge zu beschaffen ist, anderseits aber die Cholesterine untereinander eine grosse Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften zeigen, so beschloss ich, die diesbezüglichen Vorarbeiten erst mit dem gewöhnlichen Cholesterin vorzunehmen, welches leicht in grösserer Menge erhalten werden kann und über dessen Natur man gleichfalls noch völlig im Unklaren ist. Erst auf Grund der hiebei gesammelten Erfahrungen soll dann das ungleich kostbarere Hydrocarotin näher untersucht werden. Im Folgenden will ich einige Ergebnisse dieser Vorarbeit mittheilen.

---

[1] Sitzgsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 94, S. 719.

Das Cholesterin, welches zu den hier beschriebenen Versuchen benützt wurde, stammte aus der Fabrik von H. Trommsdorff und war durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge gereinigt. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 147·5° C. (corr. = 148·5°). Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt zu 145 bis 146° angegeben. Die angegebene Zahl wurde jedoch selbst bei sehr langsamem Erwärmen erhalten. Das benützte Thermometer war völlig genau, in Zehntelgrade getheilt. Übrigens geben schon Wislicenus und Moldenhauer den Schmelzpunkt zu 147° an (Annal. d. Chem. Bd. 146, S. 179).

Moleculargewicht des Cholesterins.

Das Moleculargewicht des Cholesterins ist noch nicht mit jener Sicherheit festgestellt, welche zur Gewinnung einer ausreichend festen Grundlage für weitere Arbeiten über die Natur dieses Körpers unbedingt erforderlich wäre. Die gegenwärtig am häufigsten benützte Formel $C_{26}H_{44}O$ wurde nach Gmelin's Angabe (Handbuch d. org. Chemie; Bd. 4, S. 2093) zuerst von Gerhardt mit der Begründung aufgestellt, dass sie mit den Abkömmlingen am besten in Einklang zu bringen sei. Vordem waren ziemlich viele andere Formeln aufgestellt worden. Später bemühten sich namentlich Latschinoff und Walitzky zu beweisen, dass die Formel $C_{25}H_{42}O$ für das Cholesterin grössere Wahrscheinlichkeit habe. Sie führten hiefür insbesondere jene Thatsachen ins Feld, welche einen Zusammenhang des Cholesterins mit einem Pentaterpen vermuthen lassen. Auch Hesse gibt dieser Formel den Vorzug, da das optische Drehungsvermögen des Cholesterins kleiner ist als das des Phytosterins (Lieb. Annal.; Bd. 192, S. 175). Ebenso spricht auch Liebermann den Ausführungen Latschinoff's und Walitzky's eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu (Ber. d. d. chem. Gesell.; Bd. 18, S. 1803). Neuerer Zeit wurde dann von Th. Weyl[1] der Versuch gemacht, durch Bestimmung der Dampfdichte der vom Cholesterin sich ableitenden Cholesterone und Cholesterilene das Moleculargewicht des Chole-

---

[1] Arch. f. Anat. und Physiol., physiolog. Abthlg. 1886. S. 180 (Verhandlungen d. physiolog. Gesellsch. z. Berlin, Sitzg. v. 30. Octob. 1885). Im Auszuge in: Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1886. Referate, S. 618.

sterins festzustellen. Die dabei gewonnenen Zahlen sind jedoch leider nicht geeignet, volle Sicherheit in dieser Hinsicht zu geben. Die erwähnten Kohlenwasserstoffe erleiden nämlich dabei eine Dissociation und zerfallen in kleinere Moleküle, denen Weyl, unter der stillschweigend gemachten Voraussetzung, dass sie gleichartig und gleich gross sind, die Formel $C_5H_8 = {}^1/_5 C_{25}H_{40}$ gibt, woraus dann natürlich für das Cholesterin die Formel $C_{25}H_{42}O$ folgen würde. Die erhaltenen Dampfdichten sind aber durchwegs grösser als die, einem Körper von der Formel C_5H_8 zukommende Dampfdichte und es ist daher ganz gut möglich, dass die vom Cholesterin sich ableitenden Kohlenwasserstoffe ein höheres als das angenommene Moleculargewicht haben, dass ferner die bei der Dissociation entstehenden Theilmoleküle ungleich gross sind und so das erhaltene Mittel die berechnete Dampfdichte übersteigt. So interessant und werthvoll daher auch diese Untersuchungen sind, so scheinen sie mir doch noch nicht hinzureichen, um die Frage nach dem Moleculargewicht des Cholesterins zu entscheiden. Ich versuchte daher durch genaue Untersuchung von Abkömmlingen des Cholesterins die Moleculargrösse desselben zu ermitteln. Hiezu benützte ich zunächst das Cholesterylbenzoat und bemühte mich, das Verhältniss zu bestimmen, in welchem Benzoësäure und Cholesterin durch Verseifung desselben erhalten werden. Das völlig reine Benzoat wurde in siedendem Alkohol am Rückflusskühler in Lösung erhalten, mit einem Überschuss von Normal-Alkali zersetzt und mit Normal-Schwefelsäure zurücktitrirt. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Bestimmung des Endpunktes der Titration sehr unsicher und überdies die schwere Löslichkeit des Benzoats sehr hinderlich. Es wurde daher versucht, die Menge des Cholesterins zu bestimmen, welche bei der Verseifung des Benzoats erhalten wird. Die verseifte, erkaltete und erstarrte Masse wurde abfiltrirt, mit wässerigem Alkohol und dann mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wurde stark eingeengt, mit Wasser gefällt und nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser gleichfalls getrocknet und gewogen. Es zeigte sich jedoch, dass das Alkalibenzoat, wegen der Unbenetzbarkeit des Cholesterins durch Wasser, sich sehr schwierig vollständig aus dem Cholesterin entfernen lässt, während andererseits durch eine geringe

Löslichkeit des Cholesterins in wässerigen Lösungen von Alkalibenzoat ein Verlust an Cholesterin entsteht. Es musste somit auch dieses Verfahren aufgegeben werden.

Ich schritt daher zur Analyse eines Bromabkömmlings und wählte hiezu das Bromacetat. Das Acetat wurde deshalb gewählt, da erwartet werden konnte, dass es sich beim Bromiren weniger leicht verändern werde als reines Cholesterin, was die Erfahrung auch bestätigte. Überdies ist das Acetat und sein Bromid weit schwerer löslich in Alkohol als das nicht acetylirte Cholesterin und daher leichter reinigbar. Die Bromirung wurde genau in der von Wislicenus und Moldenhauer angegebenen Art ausgeführt (Lieb. Annal.; Bd. 146, S. 178). Das trockene, völlig reine Cholesterylacetat wurde in wenig trockenem, sehr reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und, unter Abkühlung durch kaltes Wasser, so lange eine Auflösung von chlorfreiem Brom in Schwefelkohlenstoff eingetragen, bis eine bleibende Gelbfärbung eintrat. Zur Herbeiführung dieses Zustandes wurden auf 10 *g* des Acetats beiläufig 4 *g* Brom verbraucht. Während der Einwirkung entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Die Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, wobei sie sich unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff dunkelroth färbte. Der gänzlich amorphe, gelb gefärbte Verdunstungsrückstand wurde nach dem Zerreiben mit kaltem Wasser gewaschen und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet. Beides musste mehrmals wiederholt werden, um die letzten Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen. Die Masse wurde dann in möglichst wenig Äther gelöst und mit Alkohol gefällt. Sie fällt schön krystallinisch und lässt sich durch Waschen mit Alkohol leicht von der rothen Mutterlauge befreien. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ätheralkohol und Waschen mit Alkohol kann man die Verbindung völlig farblos und von unveränderlichem Schmelzpunkt erhalten. Zur Feststellung der Formel wurden zwei Elementaranalysen und zwei Brombestimmungen der über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Substanz vorgenommen. Zur Ausführung der letzteren wurde die Verbindung in Ätheralkohol gelöst, diese Lösung mit so viel Wasser versetzt als sie ohne Trübung verträgt und dann mit Natriumamalgam zerlegt. Nach dem Ein-

dampfen wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen und in der wässerigen Lösung das Brom als Silberbromid bestimmt. Die Elementaranalyse wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom unter Vorlage von Silberdraht und Silberblech vorgenommen.

I. 0·5472*g* Substanz gaben 0·35065*g* BrAg;
II. 0·3249*g* Substanz gaben 0·7051*g* CO_2 und 0·2446*g* HO_2;
III. 0·3408*g* Substanz gaben 0·2173*g* BrAg;
IV. 0·3587*g* Substanz gaben 0·7790*g* CO_2 und 0·2618*g* H_2O.

Berechnet für:

$C_{26}H_{43}Br_2.C_2H_3O_2$		$C_{27}H_{45}Br_2.C_2H_3O_2$	
C	58·53	C	59·18
H	8·03	H	8·18
Br	27·85	Br	27·19
O	5·58	O	5·44

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel:
C	—	59·19	—	59·22	59·20
H	—	8·38	—	8·12	8·25
Br	27·26	—	27·13	—	27·19

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass der in Rede stehenden Verbindung die Formel $C_{27}H_{45}Br_2.C_2H_3O_2$ zukommt. Aus der früher mitgetheilten Menge des Broms, die zur Bromirung erforderlich war, sowie aus dem Umstande, dass sich hiebei kein Bromwasserstoff entwickelte, folgt weiter, dass der Körper ein Bromadditionsproduct ist, was auch mit dem von Wislicenus und Moldenhauer erhaltenen Bromid übereinstimmt. Dementsprechend müsste daher die Formel des Cholesterins $C_{27}H_{46}O$ lauten. Dieses Ergebniss ist auffallend, da es mit den bisherigen Annahmen nicht übereinstimmt. Es entsteht nun die Frage, ob dasselbe mit den Analysen der bisher bekannten Abkömmlinge in Einklang zu bringen ist. Vergleicht man die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Analysenergebnisse der Cholesterinabkömmlinge mit der unter der Voraussetzung berechneten procentischen Zusammensetzung, dass dem Cholesterin eine von den beiden Formeln $C_{26}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$ zukommt, so ergibt sich Folgendes: Die Analyse des Cholesteryl-

chlorids (Planer, Lieb. Annal.; Bd. 118, S. 25) und des Natriumcholesterylats (Lindenmeyer, Journ. f. pr. Chem.; Bd. 90, S. 321) stimmen besser auf die Formel mit 27 Kohlenstoff. Die Analyse des Bromids (Wislicenus und Moldenhauer, a. a. O.) und des Amins (Löbisch, Ber. d. d. chem. Gesellsch.; Bd. 5, S. 513) stimmen besser auf die Formel mit 26 Kohlenstoff. Die Analysen des Dinitrocholesterins, des Nitrocholesterylchlorids (Preis und Raymann, Ber. d. d. chem. Gesellsch.; Bd. 12, S. 224) und des Bromcholesterylchlorids (Raymann, Bull. de la sociéte chim. de Paris; Bd. 47, S. 898) lassen eine Deutung für beide Formeln zu. Das Heptachlorcholesterin von Schwendler und Meissner (Lieb. Annal.; Bd. 59, S. 107) dürfte wahrscheinlich kein einheitlicher Körper sein, da die Analysen bis zu 1% von einander abweichen; dieser Körper kann also hier nicht in Betracht gezogen werden. Das sogenannte Essigsäurecholesterin, ein Cholesterin mit Krystallessigsäure (Hoppe-Seyler, Journ. f. pr. Chem.; Bd. 90, S. 331) zeigt einen Essigsäuregehalt, der auf die Formel mit 27 Kohlenstoff besser stimmen würde als auf jede niedrigere, doch weichen auch hier die Analysen um 1% von einander ab, wodurch der Werth derselben für vorliegenden Zweck bedeutend vermindert wird. Die von Walitzky veröffentlichten Arbeiten sind mir leider in der Urschrift nicht zugänglich, weshalb ich seine Analysenergebnisse nicht mit zur Vergleichung heranziehen konnte. Jene Abkömmlinge endlich, welche organische Radicale enthalten, die blos aus den im Cholesterin vorkommenden Elementen bestehen, sind wegen des hohen Moleculargewichtes des letzteren für die vorliegende Frage ohne Bedeutung. Es ergibt sich somit, dass die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit beider Formeln nahezu gleich gross ist. Da vorläufig kein Grund vorhanden ist, an der Richtigkeit der Analysen oder an der Reinheit der Substanzen zu zweifeln, so bleibt nur die einzige Annahme übrig, dass im thierischen Körper verschiedene homologe Cholesterine vorkommen und in den hier besprochenen Verbindungen mehr oder weniger rein vorlagen. Diese Annahme gewinnt in der That bei näherer Betrachtung sehr an Wahrscheinlichkeit. Bekanntlich fand E. Schulze im Wollfett neben dem gewöhnlichen Cholesterin noch ein zweites, das Isocholesterin, was deutlich beweist, dass

bei ein und demselben Thiere Gemenge von Cholesterinen vorkommen können. Auch deutet er in einem Nachtrage zu einer mit Barbieri ausgeführten Arbeit (Journ. f. pr. Chem.; Bd. 25, S. 458) an, dass das Isocholesterin wahrscheinlich kein Isomeres, sondern ein Homologes des Cholesterins ist. Hesse sah sich durch gewisse Gründe veranlasst, es als wahrscheinlich hinzustellen, dass das Cholesterin, dem er die Formel $C_{25}H_{42}O$ gibt, im thierischen Körper häufig mit Phytosterin, welchem er die Formel $C_{26}H_{44}O$ zuschreibt, gemengt vorkomme (Lieb. Annal.; Bd. 192, S. 175). Ferner folgt aus den Eigenschaften der bisher bekannten Cholesterine, dass dieselben höchst wahrscheinlich zwei homologe Reihen bilden, wie ich dies bereits am Schlusse meiner Mittheilungen über das Hydrocarotin und Carotin (a. a. O., S. 729) näher zu begründen suchte und es würde daher die Auffindung zweier homologer Cholesterine nichts Befremdendes haben. Übrigens weichen auch die Angaben verschiedener Beobachter über die Eigenschaften des Cholesterins und seiner Abkömmlinge in einzelnen Punkten so wesentlich von einander ab, dass in diesen Fällen eher Isomerie als Homologie anzunehmen sein dürfte. So laufen z. B. die Angaben von Walitzky über das Verhalten des Cholesterins gegen Natrium und des Cholesterylchlorids gegen alkoholisches Ammoniak den Angaben anderer Beobachter ganz zuwider. Dabei ist beachtenswerth, dass Walitzky seine Untersuchungen durchwegs mit Cholesterin machte, welches aus Gehirn dargestellt war, während die meisten übrigen Chemiker ein aus Gallensteinen hergestelltes Cholesterin benützten. Es wäre daher nicht unmöglich, dass in den verschiedenen Organen der Thiere verschiedene Cholesterine vorkommen. Es ist dies umso wahrscheinlicher, als Schulze und Barbieri ein derartiges Verhalten für eine Pflanze, nämlich *Lupinus luteus*, bereits nachgewiesen haben (a. a. O.). Hier zeigte sich nämlich, dass in den Kotyledonen, sowie in den unveränderten Samen ein Cholesterin vorkommt, das am meisten Ähnlichkeit mit Phytosterin oder Paracholesterin hat, während sich in der Wurzel und dem hypokotylen Gliede der Keimpflanzen ein Cholesterin von viel höherem Schmelzpunkte und optischem Drehungsvermögen, das sogenannte Caulosterin vorfindet. Schulze und Barbieri sind zwar der Ansicht, dass das gewöhnliche Cholesterin noch am

sichersten ein einheitlicher Körper sei, da sie sowohl aus Gallensteinen, wie aus Wollfett mit Hilfe des Benzoats denselben Körper erhielten und da das Benzoat stets einheitliche Eigenschaften habe. Wenn man jedoch bedenkt, wie ähnlich homologe Körper in ihren Eigenschaften sind und wie gerade die Darstellung mit Hilfe des leichter zu reinigenden Benzoats mit grösserer Sicherheit zu dem gleichen Körper führen musste, so kann man dieser einzelnen Beobachtung keinen allzu hohen Werth beimessen.

Es wird nun selbstverständlich noch weiterer Untersuchungen bedürfen, um festzustellen, ob die hier mitgetheilte Vermuthung den thatsächlichen Verhältnissen entspricht oder ob sie wieder fallen gelassen werden muss, und ich will daher noch vorläufig von einer Namengebung absehen. Jedenfalls aber wird man in der Folge bei Arbeiten mit Cholesterin der Abstammung desselben und seiner Einheitlichkeit die vollste Aufmerksamkeit zuwenden müssen. Was die Abstammung meiner Substanz anbelangt, so war dieselbe aus Gallensteinen gewonnen. Die Abstammung dieser letzteren ist mir jedoch nicht bekannt.

Im Folgenden sollen einige bisher nicht oder nur ungenau bekannte Eigenschaften mehrerer Abkömmlinge des Cholesterins mitgetheilt werden, wobei dem Cholesterin natürlich die Formel $C_{27}H_{46}O$ beigelegt werden muss.

1. Cholesterylacetat.

$$C_{27}H_{45} \cdot C_2H_3O_2.$$

Löbisch (Ber. d. d. chem. Gesellsch.; Bd. 5, S. 513) stellte diesen Körper mit Hilfe von Acetylchlorid dar und gab seinen Schmelzpunkt mit 92° an. Ich benützte zur Darstellung Essigsäureanhydrid. 10 *g* Cholesterin wurden mit 7 *g* Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und anfangs aus Äther, dann aus Ätheralkohol umkrystallisirt, bis die Substanz einen unveränderlichen Schmelzpunkt zeigte. Dieser wurde zu 114—114·4° C. (corr. 114·3—114·7) gefunden. Raymann, der den Körper vor einiger Zeit in fast gleicher Weise hergestellt hat, fand 113° (Bull. de la soc. chim. de Paris; Bd. 47, S. 898).

Herr Hofrath v. Zepharovich hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen und mir über dieselbe Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 8446 : 1 : 1 \cdot 7283. \quad \beta = 73° \; 38'.$$

Quergestreckte schmale Täfelchen oder Nadeln, vorwaltend von $\{001\}\,oP$, $\{100\}\,\infty P\infty$, $\{\bar{1}01\}\,P\infty$ und $\{110\}\,\infty P$ begrenzt: untergeordnet: $\{010\}\,\infty P\infty$, $\{011\}\,P\infty$, $\{111\}\,-P$ und $\{112\}\,-{}^1/_2P$. Zwillinge nach $\{001\}$.

	Berechnet	Gemessen	Z
$(001) : (100)$	$= 73° \; 38'$	$73° \; 43'$	13
$(001) : (\bar{1}01)$	$= 50° \; 41 \cdot 3'$	$50° \; 40'$	12
$(110) : (100)$	$= 60° \; 32'$	$60° \; 32'$	10
$(110) : (001)$	$= 82° \; 2'$	$82° \; 2'$	15
$(111) : (100)$	$= 57° \; 32 \cdot 3'$	$57° \; 32'$	2
$(111) : (110)$	$= 25° \; 51 \cdot 6'$	$25° \; 42'$	2
$(112) : (111)$	$= 16° \; 22 \cdot 3'$	$16° \; 20'$	3

Die Hauptauslöschungen liegen parallel der Kante zwischen (001) und (100) und senkrecht darauf; optische Axen sind durch diese Flächen nicht zu sehen. Die geringen Dimensionen der Krystalle verhinderten eine weitere optische Untersuchung.“

Beim Abkühlen des geschmolzenen Cholesterylacetats tritt vor dem Erstarren (nicht nach demselben, wie Raymann angibt) eine eigenthümliche, sehr prächtige Farbenerscheinung auf. Man kann die Erscheinung schon im weiteren Haarröhrchen, wie es zur Bestimmung des Schmelzpunktes dient, beobachten, viel besser jedoch, wenn man die Substanz auf einem Objectträger unter Bedeckung mit einem Deckgläschen schmilzt. Man sieht dann bei Betrachtung im zurückgeworfenen Lichte an einer Stelle eine lebhaft smaragdgrüne Farbe auftreten, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet, dann blaugrün, stellenweise auch tiefblau wird, hierauf in Gelbgrün, Gelb, Orangeroth und endlich in Hochroth übergeht. Von den kältesten Stellen aus erstarrt dann die Masse in Sphärokrystallen, welche, ziemlich rasch vordringend, die Farbenerscheinung verdrängen, wobei die Farbe gleichzeitig verblasst. Im durchfallenden Lichte spielt sich die Erschei-

nung in den Ergänzungsfarben ab, die aber ungemein blass, kaum wahrnehmbar sind. Ähnliche Farbenerscheinungen scheinen bei mehreren Cholesterinabkömmlingen vorzukommen. So gibt Planer (a. a. O.) an, dass das Cholesterylchlorid während des Erkaltens aus dem Schmelzflusse eine violette Farbe zeigt, die beim Erstarren wieder verschwindet. Raymann (a. a. O.) führt über denselben Körper ähnliche Beobachtungen an. Löbisch (a. a. O.) gibt an, dass das Cholesterylamin beim Schmelzen eine bläulich violette „Fluorescenz" zeige und erwähnt auch das Vorkommen der gleichen Erscheinung beim Cholesterylchlorid. Ich selbst beobachtete eine ähnliche Erscheinung beim Cholesterylbenzoat (s. später) und Latschinoff gibt für das Silbersalz der Cholestensäure, welche durch Oxydation des Cholesterins entsteht, an, dass es sich beim Schmelzen stahlblau färbe, was wohl in gleicher Weise zu deuten ist. Eine beim Cholesterylbenzoat auftretende, später beschriebene Begleiterscheinung, sowie namentlich die unter dem Mikroskope während des Auftretens der Farbenerscheinung wahrnehmbaren Veränderungen brachten mich auf die Vermuthung, dass hier physikalische Isomerie vorliege und ich ersuchte deshalb Prof. O. Lehmann in Aachen, wohl gegenwärtig der beste Kenner dieser Erscheinungen, um nähere Untersuchung des Acetats und Benzoats nach dieser Richtung. Derselbe hatte die Liebenswürdigkeit, die Untersuchung vorzunehmen und fand in der That bei beiden Verbindungen Trimorphismus vor. Das Zustandekommen der Farbenerscheinung konnte jedoch bis jetzt nicht in zufriedenstellender Weise erklärt werden. Nur soviel steht fest, dass dieselbe mit der Ausscheidung und dem Wiederauflösen einer bis jetzt noch völlig räthselhaften Substanz in innigem Zusammenhang steht. Ob diese Substanz durch eine physikalische oder chemische Veränderung entsteht und verschwindet, war bisher unmöglich zu entscheiden. Im Folgenden mögen die wichtigsten Ergebnisse der auf das Cholesterylacetat bezüglichen Untersuchungen Prof. Lehmann's Platz finden.[1]

1. Modification. Wird beim Krystallisiren aus Lösungsmitteln erhalten. Monosymmetrisch. Die Krystallformen sind die

[1] Ausführliches wird derselbe später veröffentlichen.

oben beschriebenen, von Prof. v. Zepharovich gemessenen. Beim Erwärmen werden die Krystalle, ehe sie schmelzen, trübe, indem sie in ein Haufwerk von Krystallen der dritten Modification zerfallen.

2. Modification. Entsteht beim raschen Erkalten des Schmelzflusses, und zwar in Sphärokrystallen. Setzt man hiebei Xylol zu, so kann man Einzelnkrystalle erhalten. Dieselben bilden dünne, grosse Blättchen des monosymmetrischen Systems, haben rhombische Umgrenzung und einen spitzen Winkel von etwa 63°. Beim Erwärmen werden die Krystalle dieser Modification gleichfalls trübe, indem sie sich in ein Haufwerk von Krystallen der dritten Modification verwandeln.

3. Modification. Entsteht beim Erwärmen der ersten und zweiten Modification, sowie beim langsamen Abkühlen der geschmolzenen Substanz. Sie konnte nicht in bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Die einfachsten und regelmässigsten Formen waren längliche Rechtecke mit symmetrischer Auslöschung.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die erste Modification zur dritten enantiotrop, die zweite zur dritten monotrop ist. Die erste Modification ist bei gewöhnlicher Temperatur, die dritte bei höherer Temperatur am beständigsten. Die zweite dagegen vermag unter keinen Verhältnissen die beiden anderen zur Umwandlung in ihren eigenen Zustand zu veranlassen.

Die Untersuchungen Prof. Lehmann's über die Farbenerscheinung ergaben, dass dieselbe durch Ausscheidung einer Substanz erzeugt wird, deren Structur an ein Aggregat von Sphärokrystallen erinnert, insofern man vielseitige Felder erkennen kann, deren jedes bei gekreuzten Nikols ein schwarzes Kreuz zeigt. Bei genauerer Untersuchung zeigte sich jedoch, dass diese Substanz aus Tropfen besteht, die durch sehr feine, nur bei starken Vergrösserungen wahrnehmbare Krystalle eine zackige Umgrenzung erhalten. Die Masse ist nämlich ganz flüssig und man kann durch Bewegung des Deckglases die Gestalt der Tropfen leicht verändern. Bringt man durch schaukelnde Bewegungen eine möglichst feine Vertheilung und gleichmässige Mischung des ausgeschiedenen Körpers mit der übrigen Flüssigkeit zu Stande, so wird dadurch die Lebhaftigkeit

und Schönheit der Farbenerscheinung bedeutend erhöht. Die farbenerzeugende Substanz zeigt ferner eine starke, mit der Temperatur wechselnde Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, welche für die einzelnen Farben sehr verschieden stark ist und bei höherer Temperatur nach rechts, bei niedererer nach links gerichtet ist. Wenn bei weiterem Auskühlen die Farbenerscheinung verschwindet und der Krystallisation Platz macht, so löst sich die ausgeschiedene Substanz wieder auf, indem sie plötzlich in eine eigenthümliche Bewegung geräth und allmälig verschwindet.

Die Natur der farbenerzeugenden Substanz konnte bisher nicht ermittelt werden. Eine Verunreinigung kann nicht vorliegen, da die Erscheinung bei verschiedenen Cholesterinabkömmlingen vorkommt und ich sie übrigens auch schon bei einem Abkömmlinge des Hydrocarotins beobachtet habe.

Das Cholesterylacetat zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Gelb- und Braunfärbung und Entwicklung stechend brenzlich riechender Dämpfe. Ein kleiner Theil der Substanz sublimirt dabei unzersetzt. Abspaltung von Essigsäure, wie Raymann angibt, konnte ich jedoch dabei nicht nachweisen. Auch die Angabe des Letzteren, dass das Acetat durch Wasser zerlegt werde, kann ich nicht bestätigen. Selbst nach längerem Kochen mit Wasser konnte ich eine Zersetzung nicht nachweisen. Das durch Erhitzen theilweise zersetzte Acetat hat die Eigenthümlichkeit, dass es durch rasche Abkühlung in einen Zustand versetzt wird, in welchem es auch bei gewöhnlicher Temperatur die oben erwähnte Farbenerscheinung, und zwar dauernd, zeigt.

2. Bromcholesterylacetat.

$$C_{27}H_{45}Br_2 \cdot C_2H_3O_2.$$

Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits früher eschrieben. Derselbe ist in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich. Aus Ätheralkohol erhält man ihn bei sehr langsamer Verdunstung in sehr dünnen, 1—2*cm* langen, stark glänzenden Tafeln. Die Verbindung ist dimorph. Die beiden Modificationen bildeten sich unter wesentlich gleichen Bedingungen beim Krystallisiren aus Ätheralkohol. Die ersten drei, durch Umkrystal-

lisiren derselben Substanz erhaltenen Formen waren asymmetrisch, die zuletzt gebildeten Krystalle dagegen monosymmetrisch. Herr Hofrath v. Zepharovich war so gütig, die krystallographische Untersuchung vorzunehmen und mir von den Ergebnissen derselben Folgendes mitzutheilen:

„*A.* Monosymmetrische Form.

$a : b : c = 1 \cdot 3283 : 1 : 2 \cdot 5346. \quad \beta = 82° \ 9'.$

Orthodiagonal verlängerte, dünne Täfelchen mit vorwaltenden {001} *oP*, {100} $\infty P\infty$, {$\bar{1}$11} *P* und untergeordneten {011} $P\infty$, {101} $-P\infty$, {$\bar{1}$01} $P\infty$, {$\bar{1}$12} $^1/_2 P$.

	Berechnet	Gemessen	Z
(001) : (100) =	—	82° 9′	20
(011) : (001) =	68° 17′	68° 17′	6
(011) : (100) =	87° 6′	87° 5′	4
($\bar{1}$11) : (001) =	—	76° 45·6′	13
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00) =	—	56° 43·3′	9
($\bar{1}$12) : (001) =	61° 2′	61° 10′	7
($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$00) =	62° 55·5′	62° 47·5′	3

Spaltbarkeit vollkommen nach {001}. Hauptschwingungsrichtungen parallel und senkrecht zu (001 : 100). Ebene der optischen Axen parallel {010}.

B. Asymmetrische Form.

Die Elemente ähnlich jenen von *A*, zur Berechnung derselben fehlen aber sichere Bestimmungen in genügender Zahl. Die Combinationen der rhomboïdischen Täfelchen, oft den monosymmetrischen ähnlich und als {001}.{100}.{$\bar{1}$11}.{11$\bar{1}$} gedeutet, besitzen auch ähnliche Kantenwinkel, wie folgende Vergleichung zeigt:

	A	Z	B	Z
(001) : (100) =	82° 9′	20	81° 17′	25
($\bar{1}$11) : (001) =	76° 46′	13	77° 57′	9
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00) =	56° 43′	9	56° 35′	5
($\bar{1}$12) : (001) =	61° 10′	7	60° 18′	4
($\bar{1}$12) : ($\bar{1}$00) =	62° 47·5′	3	64° 57′	4

Spaltbarkeit nach {001} und {010}. An einem Täfelchen ergab sich (010) : (100) = 88° 47′ und (010) : (001) = 96° 56′, an zwei anderen wurde (010) : (001) = 91° 43′ und 91° 57′ gefunden. Im optischen Verhalten ist kein Unterschied zwischen den geometrisch ähnlichen Formen *A* und *B* zu bemerken."

Der Körper ist etwas lichtempfindlich. Im zerstreuten Tageslichte wird er nach etwa 3—4 Wochen gelblich, später röthlichgelb bis braun. Hiebei entwickelt sich Bromwasserstoff. Die verfärbte Substanz ist amorph. Bei Abschluss des Lichtes ist die Verbindung völlig unveränderlich. Der Schmelzpunkt ist bei den beiden physikalisch isomeren Formen nicht ganz gleich. Die monosymmetrische schmilzt bei 117·6° C. (corr. = 118·0), die asymmetrische bei 115·4° C. (corr. = 115·8). Beim Schmelzen färbt sich die Substanz schwach gelblich. Nach dem Erkalten bleibt sie glasig und kann nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden. Offenbar findet eine geringe Zersetzung statt.

Lässt man in ätherischer Lösung auf die Verbindung Natriumamalgam einwirken, so erhält man wieder Cholesterin; doch scheint neben demselben noch ein anderer Körpor gebildet zu werden. Nach Entfernung des Natriums durch Überführung in Natriumchlorid und wiederholtes Behandeln mit Äther kann man durch fractionirtes Krystallisiren eine kleine Menge Cholesterin in farblosen Krystallen neben einer grösseren Menge eines gelben, amorphen Körpers erhalten. Das so erhaltene Cholesterin schmolz bei 146·5°, war aber noch nicht völlig rein, da die geschmolzene Masse eine schwach gelbe Farbe hatte. Wislicenus und Moldenhauer erhielten aus Bromcholesterin durch Natriumamalgam gleichfalls Cholesterin, und zwar vom Schmelzpunkt 147° (a. a. O.).

Da durch Einwirkung von Alkali auf das Bromacetat die Bildung eines Cholesterinabkömmlings mit zwei neuen Hydroxylgruppen zu erwarten ist, so wurde diese Reaction ausgeführt. Wässerige Kalilauge wirkt nur sehr langsam und unvollständig; es muss somit alkoholische genommen werden. Es wurde dabei ein gelber, in Alkohol schwer, in Äther leicht löslicher Körper erhalten, der bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen war und dessen Untersuchung daher nicht weiter geführt werden konnte. Er bildet eine sehr zähe, klebrige Masse, welche sich nach

längerem Stehen mit einer harten, spröden, pulverbaren Schichte überzieht. Versetzt man seine Chloroformlösung mit Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäureschichte blutroth mit grüner Fluorescenz, die Chloroformschichte dagegen nimmt nur eine sehr blass rosenrothe Färbung an. Er verhält sich somit anders als Cholesterin.

3. Cholesterylbenzoat.

$C_{27}H_{45}.C_7H_5O_2$.

Dieser Körper wurde zuerst von Berthelot (Ann de chim. [3], Bd. 56, S. 54) durch Erhitzen mit Benzoësäure, dann von Schulze (Journ. f. pr. Chem. [2], Bd. 7, S. 170) durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid dargestellt. Ich wendete letzteres Verfahren in etwas einfacherer Ausführung an. 10 *g* wasserfreies Cholesterin wurden mit 12 *g* Benzoësäureanhydrid etwa $1^1/_2$ Stunden in einem offenen Kölbchen im Schwefelsäurebade auf 150 bis 160° C. erwärmt. Die Überführung in den Ester ist dann fast vollständig und es bleibt nur noch sehr wenig unverbunden. Man erhält auch niemals eine bräunlich gefärbte Schmelze, wie sie Schulze bekam. Erwärmt man nur $^1/_2$ Stunde auf etwa 130 bis 140°, so entziehen sich etwa 60% des Cholesterins der Reaction. Die erstarrte Schmelze wurde zweimal mit Methylalkohol ausgekocht und der Rückstand wiederholt aus Ätheralkohol umkrystallisirt. Krystallgestalt und Löslichkeitsverhältnisse stimmen genau mit den Angaben Schulze's. Die schönsten Krystalle erhält man durch langsames Verdunsten einer Lösung in Äther, die mit soviel Alkohol versetzt wurde, als sie ohne Trübung verträgt.

Herr Hofrath v. Zepharovich, welcher so freundlich war, auch diese Krystalle zu untersuchen, theilte mir über dieselben Folgendes mit:

„Krystallsystem tetragonal.

$a : c = 1 : 0 \cdot 9045$.

Quadratische Täfelchen mit ebenem {001} *oP* und sehr schmalen, meist horizontal gestreiften Seitenflächen von {111} *P*, {443} $^4/_3 P$, {221} 2 *P* und {441} 4 *P*.

	Berechnet	Gemessen	Z
(111) : (001)	= 51° 59′	52° 25′	7
(443) : (001)	= 59° 37′	59° 44′	17
(443) : (4$\bar{4}$3)	= 75° 10·6′	75° 12′	2
(221) : (001)	= 68° 39′	68° 43′	17
(221) : (2$\bar{2}$1)	= 82° 23′	82° 24′	5
(441) : (001)	= 78° 76·5′	78° 35′	7

Im Konoskop erwiesen sich die Kryställchen optisch einaxig negativ.“

In Bezug auf den Schmelzpunkt zeigte sich eine wesentliche Abweichung von den Angaben Schulze's. Letzterer fand denselben zu 150—151°. Ich konnte jedoch trotz lange fortgesetzter sorgfältiger Reinigung nur 145·5° (corr. 146·6°) finden. Es fiel mir jedoch auf, dass die Substanz dabei nicht zu einer klaren, durchsichtigen, sondern stets zu einer trüben, nur durchscheinenden Flüssigkeit schmolz, was ich anfangs für ein Zeichen von Unreinheit hielt, obwohl sich an der Verbindung, sowohl bei mikroskopischer wie bei krystallographischer Untersuchung kein Anzeichen von Ungleichartigkeit entdecken liess. Bei näherer Untersuchung zeigte sich denn auch, dass beim Erwärmen auf höhere Temperatur plötzlich die Trübung verschwindet. Dies geschieht bei 178·5° (corr. 180·6). Gleichzeitig fand ich, dass die so hoch erhitzte Substanz beim Auskühlen ganz ähnliche Farbenerscheinungen zeigt, wie sie beim Acetat bereits beschrieben wurden. Diese merkwürdige Erscheinung des Vorhandenseins von zwei Schmelzpunkten, wenn man sich so ausdrücken darf, und des Auftretens der Farbenerscheinung war es hauptsächlich, welche mich auf den Gedanken brachte, dass hier und beim Acetat physikalische Isomerie vorliegen müsse, weshalb ich Prof. Lehmann in Aachen um nähere Prüfung dieser Verhältnisse bat. Die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchungen über das Benzoat sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Das Cholesterylbenzoat kann, wie das Acetat, in drei Modificationen auftreten.

1. Modification. Wird durch Krystallisation aus Lösungsmitteln erhalten und bildet die oben beschriebenen tetragonalen Krystalle. Sie schmilzt wesentlich höher als die beiden anderen

Modificationen. Beim Erwärmen bleiben die Krystalle klar, verwandeln sich somit nicht in eine andere Modification.

2. Modification. Dieselbe entsteht beim Erstarren und raschen Abkühlen des geschmolzenen Körpers. Sie schmilzt etwas, aber nicht sehr erheblich niedriger als die dritte Modification und bildet flache Nadeln oder schmale Blättchen des rhombischen Systems.

3. Modification. Entsteht beim langsamen Abkühlen des geschmolzenen Körpers, sowie beim Erwärmen der rasch erstarrten Masse (2. Modification) bis fast zum Schmelzen. Sie schmilzt etwas höher als die zweite Modification und bildet dünne, breite Blätter mit nahezu quadratischer Begrenzung und symmetrischer Auslöschung.

Die drei Modificationen stehen zu einander im Verhältniss der Monotropie.

Die Farbenerscheinung, welche beim Auskühlen der geschmolzenen Substanz eintritt, verläuft etwas anders als beim Acetat.

Beim Abkühlen der klargeschmolzenen Verbindung tritt an einer Stelle eine tief violettblaue Farbe auf, die sich rasch über die ganze Masse ausbreitet und fast ebenso rasch wieder verschwindet, indem an ihre Stelle eine gleichmässige Trübung tritt. Die Masse bleibt dann eine Zeit lang trübe, aber flüssig; bei weiterer Abkühlung tritt dann zum zweitenmale die gleiche Farbenerscheinung auf und indem dieselbe vorschreitet, erfolgt hinter ihr ein krystallinisches Erstarren der Masse und damit auch ein gleichzeitiges Verschwinden der Farbenerscheinung. Ist die geschmolzene Schichte des Benzoats mindestens 2—3 *mm* dick, so treten, ausser der violettblauen Farbe, auch alle übrigen beim Acetat angegebenen Farben auf. Die farbenerzeugende Substanz bewirkt hier also auch die Trübung. Sie scheidet sich, wie beim Acetat, in Tropfen aus, in denen sich Krystalle vorfinden und löst sich kurz vor dem Erstarren wieder auf. Der Vorgang der Ausscheidung und Auflösung wird von der Farbenerscheinung begleitet, während in der Zwischenzeit nur einfache Trübung hervorgerufen wird. Ferner zeigt die farbenerzeugende Substanz, wie beim Acetat, chromatische Polarisation, nur ist

dieselbe nicht so stark wie dort und es treten dabei nicht so viele Farben auf. Auf die Mittheilung anderer, unter dem Mikroskope wahrnehmbarer Einzelnheiten, sowie auf eine Erklärung der Erscheinung muss vorläufig verzichtet werden, da die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

Ob die abweichende Angabe Schulze's über den Schmelzpunkt durch die beim Schmelzen auftretende Trübung, welche thatsächlich das Beobachten sehr erschwert und beirrt, veranlasst wurde, oder ob Schulze vielleicht ein anderes Cholesterin unter den Händen hatte, ist aus den vorliegenden Angaben nicht zu entscheiden.

Nebenbei möge hier erwähnt sein, dass ich, einmal auf die Farbenerscheinung aufmerksam gemacht, dieselbe nunmehr auch beim Hydrocarotin gefunden habe. Hier zeigt sie jedoch blos das Benzoat, während das Acetat davon frei ist, was zur bequemen Unterscheidung dieser beiden Cholesterine benützt werden kann. Das Hydrocarotylbenzoat zeigt auch, ganz wie die entsprechende Verbindung des Cholesterins, zwei Schmelzpunkte, was ich früher gleichfalls übersehen hatte.

Das Cholesterylbenzoat wird beim Kochen mit Wasser gar nicht, mit wässeriger Kalilauge sehr schwer und nur unbedeutend, mit alkoholischer Kalilauge, besonders bei Zusatz von Äther, ziemlich leicht zerlegt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich theilweise, wobei Benzoësäure abraucht und sich an kälteren Stellen verdichtet, zum Theil sublimirt es unzersetzt.

Bei stärkerem Erhitzen wird es gelb und erstarrt dann nach dem Auskühlen theilweise glasig. In diesem Zustande kann man in ihm, wie beim Acetat, durch rasches Abkühlen die Farbenerscheinung bei gewöhnlicher Temperatur dauernd erhalten.

4. Natriumcholesterylat.

$C_{27}H_{45}O.Na.$

O. Lindenmeyer erhielt durch Einwirkung von Natrium auf Cholesterin, das in gereinigtem Steinöl gelöst war, unter Wasserstoffentwicklung obige Verbindung (Journ. f. pr. Chem.;

Bd. 90, S. 321). Walitzky gibt an, dass Natrium aus wasserfreiem Cholesterin keinen Wasserstoff entwickle (Beilstein, Handb. d. org. Chem.; 1. Aufl., Bd. 2, S. 1376). Obwohl Lindenmeyer ausdrücklich angibt, völlig wasserfreies Cholesterin und über Natrium gereinigtes Steinöl verwendet zu haben, war es doch nothwendig, sich über den Gegenstand durch Wiederholung des Versuches Klarheit zu verschaffen. Die Darstellung geschah, mit geringen Abweichungen, nach den Angaben Lindenmeyer's. 10 *g* Cholesterin, welche durch Trocknen bei 100° völlig entwässert worden waren, wurden in Petroleumäther gelöst. Dieser war vorher durch Stehen und Destilliren über Chlorcalcium und dann über Natrium entwässert und gereinigt worden. Hierauf wurde Natrium, das durch Umschmelzen unter Steinöl gereinigt und unter Petroleumäther in papierdünne Blättchen zerschnitten worden war, in kleinem Überschusse eingetragen. Es beginnt sich sogleich Wasserstoff zu entwickeln und die Natriumstücke überziehen sich mit einer weissen Kruste, ganz wie es Lindenmeyer beschreibt. Die sehr feine Zertheilung des Natriums ist für die möglichste Beschleunigung der Reaction sehr wichtig. Bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe übrigens ziemlich langsam vor sich. Erhitzt man dagegen am Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers, so ist sie, bei der oben angegebenen Menge von Cholesterin, in etwa 2—3 Tagen vollendet, was man daran erkennt, dass sich die Natriumstücke nicht mehr mit einer weissen Kruste überziehen, sondern völlig rein bleiben. Die Flüssigkeit ist dann ein dicker, weisser Brei geworden. Dieser Brei wurde abfiltrirt, mit etwas Petroleumäther gewaschen und dann durch Lösen in wasserfreiem Chloroform vom Natrium befreit. Die Lösung geht so rasch vor sich, dass das Natrium auf das Chloroform kaum einwirkt. Beim freiwilligen Eindunsten der Lösung oder beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man die Verbindung mit allen Eigenschaften, die Lindenmeyer bereits beschrieben hat. Zu denselben wäre höchstens noch hinzuzufügen, dass der Körper auch in Petroleumäther etwas löslich ist.

Die erhaltene Verbindung wurde dazu benützt, um zu prüfen, ob sie bei Behandlung mit Kohlendioxyd nicht in eine Säure übergeführt werden könne.

Beim Einleiten in die Chloroformlösung schied sich jedoch nur Natriumcarbonat aus, während reines Cholesterin in Lösung blieb.

5. Nitrocholesterin.

Behandelt man eine heiss gesättigte Lösung von Cholesterin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1·54) in der Siedehitze, solange noch eine starke Entwicklung rother Dämpfe stattfindet, und giesst dann die Flüssigkeit in kaltes Wasser, so erhält man nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im luftverdünnten Raum einen festen, dunkelrothgelben, im gepulverten Zustande gelben, geruch- und geschmacklosen Nitrokörper, welcher bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Derselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch in wässerigem Ammoniak und wässeriger Alkalilauge sehr leicht zu einer dunkelrothen, bitter schmeckenden Flüssigkeit, welche im gesättigten Zustande neutral reagirt und mit den in Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erden und der meisten Metalle gelbe oder rothbraune Niederschläge liefert. Dieser Körper ist offenbar derselbe, welcher sich bei der Schiff'schen Reaction auf Cholesterin bildet.

Er ist in Alkohol leicht, sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Die alkalische Lösung lässt sich durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydiren, doch gelang es mir bis jetzt nicht, ein fassbares Oxydationsproduct zu erhalten.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt der Körper rasch und leicht, aber ohne eigentliche Verpuffung. Er schmilzt bei 93 bis 94° C. unter starkem Schäumen, was auf eine Zersetzung hindeutet.

Schliesslich sei mir noch gestattet, allen Jenen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, welche mich bei Ausführung

vorliegender Arbeit unterstützten, und zwar: Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Ad. Weiss für die Beschaffung des Materials und die Entlastung von anderweitigen Arbeiten; Herrn Prof. Dr. F. W. Gintl für die gütige Gewährung der Benützung der Einrichtungen seines Laboratoriums; Herrn Hofrath Ritter von Zepharovich für die bereitwillige Ausführung der Krystallmessungen und Herrn Prof. Dr. O. Lehmann für die freundliche Übernahme und Durchführung der mikrophysikalischen Untersuchungen.

Über die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Zuckersäure [1])

von

Dr. **Hugo Schrötter.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

In dem letzten Hefte von Liebig's Annalen, Bd. 245 befindet sich eine Untersuchung von O. Sohst und B. Tollens, in welcher unter Anderem der Nachweis erbracht wird, dass die Zuckersäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, ebenso Dehydroschleimsäure liefert, wie die isomere Schleimsäure bei gleicher Behandlung.

Ich bin schon vor einigen Monaten, unabhängig von den genannten Forschern, zu denselben Resultaten gelangt. Die Ver-

---

[1] Diese Untersuchung war Mitte Februar beendet. Ihre Veröffentlichung wurde aber verzögert, da ich krankheitshalber plötzlich Graz verlassen musste. Bei meiner vor Kurzem erfolgten Rückkunft lese ich in dem inzwischen erschienenen Handbuch der Kohlenhydrate von B. Tollens, dass derselbe in Gemeinschaft mit Sohst dieselbe Reaction durchgeführt habe. Da ich bis dahin auch nicht die geringste Kenntniss davon hatte, was die Art der Publication der Versuche von Sohst und Tollens (Chemiker-Zeitung und Tageblatt d. Naturf.-Vers., 1887) auch leicht erklärlich macht, glaubte ich, meine Versuche unbehindert veröffentlichen zu dürfen. Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie d. W., welcher meine Mittheilung in der Sitzung am 19. April vorgelegt wurde, sandte mir dieselbe in Folge der inzwischen erschienenen eingehenderen Beschreibung der diesbezüglichen Versuche von O. Sohst und B. Tollens in Liebig's Annalen 245.18 zurück mit der Aufforderung, mich auf die Anführung jener Beobachtungen zu beschränken, die in der erwähnten Abhandlung von S. und T. entweder nicht enthalten sind oder von diesen abweichen.

öffentlichung wurde aber durch verschiedene Hindernisse verzögert. Ich begnüge mich desshalb heute, nur einige Details zu erwähnen, bei denen ich abweichende oder in der citirten Arbeit nicht erwähnte Beobachtungen gemacht habe.

Die Darstellung der Zuckersäure nach der von Heintz[1] angegebenen Methode durch Oxydation von Rohrzucker mit Salpetersäure liefert nur eine wenig kleinere Ausbeute als die von Sohst und Tollens (l. c.) empfohlene aus Stärke, und erhielt ich beim Arbeiten im Grossen 15—18% reines Kalisalz gegenüber 18—20% (S. u. T.).

Die Dehydroschleimsäure entsteht schon nach kurzem Kochen des sauren Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure verschiedener Concentration. Noch besser geht die Überführung mit Salzsäure vor sich und gelang mir die Ausmittlung von Verhältnissen, unter welchen bei gewöhnlichem Druck eine nicht erheblich geringere Ausbeute erzielt wird, als Sohst und Tollens angeben.

Bei Beschaffung grösserer Mengen von Dehydroschleimsäure dürfte mein Verfahren vorzuziehen sein. Man kocht zuckersaures Kalium mit beiläufig dem doppelten Gewichte 30% Salzsäure in einem Eisenfeilbad unter Rückfluss etwa drei Tage, filtrirt von dem ausgeschiedenen harzigen Körper ab, setzt beiläufig ein Drittel des Gewichtes concentrirte Salzsäure zu und erhitzt abermals drei Tage. Die Operation wird so oft wiederholt, als noch Abscheidung stattfindet und ist meistens nach neuntägigem Erhitzen beendet.

Der abgeschiedene schwarze, harzartige Körper ist ein Gemenge von Dehydroschleimsäure mit sauren Humussubstanzen. Die Reindarstellung der Säure erfolgte ebenfalls in der Weise, wie es S. und T. angeben, nur habe ich gefunden, dass die Reinigung leicht und ohne Anwendung von Thierkohle gelingt, wenn man das harzige Reactionsproduct mit Wasser fein anreibt und vorsichtig so lange verdünnte Natronlauge oder Sodalösung zusetzt, bis die Reaction nur mehr schwach sauer oder gerade neutral ist. Das Filtrat ist dann beinahe farblos und liefert beim Versetzen mit Salzsäure die Dehydroschleimsäure als ein weisses

[1] Pogg. Ann. 105. 22.

oder schwach gelb gefärbtes Krystallmehl. Die Ausbeute schwankt zwischen 16—18% der angewandten Zuckersäure.

Die Eigenschaften der Dehydroschleimsäure habe ich übereinstimmend gefunden mit den Angaben von Sohst und Tollens, wie auch von Heinzelmann,[1] Seelig[2] und Klinkhardt,[3] und will nur hervorheben, dass die Säure in Äther, wenn auch schwer, doch löslich und aus wässerigen Lösungen vollkommen ausschüttelbar ist. Betreffs der Analyse möchte ich bemerken, dass ich im Anfange zwar untereinander sehr gut stimmende, aber stets zu niedere Kohlenstoffzahlen erhielt. Erst bei der Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat in einem langen Ofen erhielt ich richtige Zahlen. Etwas differirende Beobachtungen und Bestimmungen machte ich bezüglich des Barytsalzes und der hydrirten Dehydroschleimsäure. Seelig sowohl, wie auch Tollens und Sohst erhielten zwei neutrale Barytsalze die $2^1/_2$ Mol. und 6 Mol. oder 5 Mol. (T. u. S.) H_2O enthalten und von denen das letzte halbe Molekül erst bei 180° entweicht, während ich nur ein in büschelförmigen Nadeln krystallisirendes erhielt, das mit $3^1/_2$ Mol. H_2O krystallisirte, die fast vollständig schon bei 115° entwichen, während bei 180° schon eine schwache Bräunung des Salzes bemerkbar wurde. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure erhielt Seelig (l. c.) wechselnde Mengen zweier isomerer Säuren von der Formel $C_6H_6O_5$, von denen die eine bei 173° schmilzt und 1 Mol. H_2O enthält, die andere aber krystallwasserfrei ist und bei 146° schmilzt. Ich erhielt bei derselben Reaction nur eine in feinen weissen Nädelchen krystallisirende Säure derselben Zusammensetzung, die krystallwasserfrei war und scharf bei 148—149°, ohne sich zu verändern, schmilzt, jedenfalls also mit der letzteren sogenannten „weichen“ Säure Seelig's identisch

---

[1] Ann. Chem. 193, 184.

[2] Ber. 12, 1083.

[3] Journ. f. pr. Ch. [2.] 25. 42.

[4]

	Gefunden H_2O	Berechnet für $C_6H_2O_5Ba+3^1/_2H_2O$
bei 115°	17·3	17·8
„ 180°	18·3	

ist, was auch der übereinstimmende Krystallwassergehalt von $4^1/_2$ Mol. H_2O des Barytsalzes beweist.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Dehydroschleimsäure mit Essigsäureanhydrit, wie auch mit Hydroxylamin nicht reagirt. Mit letzterer bildet sie ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Hydroxylaminsalz. Nebenbei bemerkt, liefert auch die Schleimsäure bei derselben Behandlung ein sehr schön krystallisirendes Product, das dem Verhalten und der Analyse nach nichts anderes als ein Hydroxylaminsalz der Formel $C_4H_8O_4(CO_2NH_4O)_2$ ist.

Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Säuren

von

Dr. **Gustav Pum.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

Vor einigen Jahren haben Mulder und Hamburger[1] angegeben, dass durch Einwirkung von in Alkohol gelöstem Natriumäthylat auf trockenes bibrombernsteinsaures Natron ein Salz entsteht, dessen Zusammensetzung die des monobromäthyläpfelsauren Natriums ist. Nachdem die genannten Chemiker das Äthylat im Überschusse angewendet hatten, kamen sie zu der Ansicht, das eines der Bromatome fester gebunden sein müsse wie das andere.

Die genannten Chemiker haben zwar die Fortsetzung ihrer Versuche in Aussicht gestellt, seit jener Zeit aber weiter nichts mehr veröffentlicht, und fühlte ich mich desshalb berechtigt, jene in etwas abgeänderter Form zu wiederholen.

Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf ein Molekül Bibrombernsteinsäureäther.

Der Bibrombernsteinsäureäthyläther wurde durch Ätherification von Bibrombernsteinsäure mittelst Salzsäure erhalten, welche durch Erhitzen von Bernsteinsäureäther mit Brom im geschlossenen Rohr und Umkrystallisiren aus Wasser gewonnen war.

Der Bibrombernsteinsäureäther war wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz constant bei 58°. 100 *g* des letzteren wurden in der gleichen Menge absoluten Alkohols gelöst, sodann

---

[1] Rec. Trav. Chim. 1882.

die berechnete Menge von Natriumäthylat, dargestellt durch Lösen von 7 *g* Natrium in 84 *g* absoluten Alkohol, langsam zugetröpfelt. Es trat heftige Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium ein, die beim schwachen Erwärmen auf dem Dampfbade sich beendigte. Der Kolbeninhalt wurde in einer Abdampfschale zur Verflüchtigung des Alkohols erwärmt. Die ausgeschiedene teigige Masse zur Lösung des Bromnatriums mit Wasser verrieben schied ein braungefärbtes Öl ab, welches ich von der Salzlösung trennte, letztere mehreremale mit Äther ausschüttelte und die ätherischen Lösungen mit dem erstgewonnenen Öle vereinigt mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässerte. Die getrocknete ätherische Lösung wurde abgedampft, das nicht flüchtige Öl durch zweimalige Destillation im Vacuum gereinigt. Man erhält so eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei einem Druck von 30 *mm* bei 145—155° siedet und stark bromhältig ist.

1. 0·214 *g* Substanz geben 0·158 *g* Ag Br entsprechend 0·0677 *g* Br.
2. 0·205 *g* „ „ 0·152 *g* „ „ 0·0648 *g* „

	Gefunden:		Berechnet für: Brommaleïnsäure-äthyläther	Monobromäthyläpfelsäureäthyläther
	I	II		
Br	31·60%	31·62	31·87%	26·93

Analyse und Eigenschaften der bromhältigen Verbindung ergeben zweifellos, dass bei Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf ein Molekül Bibrombernsteinsäureäthyläther nicht Br durch C_2H_5O ersetzt, sondern Bromwasserstoff abgespalten und Brommaleïnsäureäthyläther gebildet wird. Die Reaction verläuft ziemlich glatt, es wurden nahe 86% der theoretischen Menge des oben genannten Äthers erhalten. Um weitere Belege zu erhalten, habe ich den Brommaleïnsäureäther mittelst der Malonsäureäthersynthese in den Propargylentetracarbonsäuretetraäthyläther übergeführt, aus diesem die Propargylentetracarbonsäure, und aus letzterer durch Kohlensäureabspaltung die Pseudoaconitsäure nach der Angabe von Schacherl[2] dargestellt; die erhaltenen Producte stimmten in Siede-, respective Schmelzpunkten als auch in allen übrigen Eigenschaften mit den Angaben von Schacherl genau überein.

---

[1] Liebig's Annalen 229, 89.

Ob die von mir Brommaleïnsäureäthyläther benannte Substanz wirklich diese und nicht etwa der isomere Bromfumarsäureäther ist, will ich umsoweniger entscheiden, als im hiesigen Laboratorium von Dr. Schacherl angestellte Versuche, über die er demnächst berichten wird, die Vermuthung nahe legen, dass der aus Brommaleïnsäure dargestellte und durch Destillation gereinigte Äther, wie er ihn seinerzeit benützte, schon eine Umlagerung erfahren hat.

Einwirkung von zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül Bibrombernsteinsäureäthyläther.

160 *g* (1 Mol.) reiner, im gleichen Gewichte absoluten Alkohol gelöster Bibrombernsteinsäureäther wurden mit Natriumäthylat (2 Mol.), und zwar 8·3 *g* Natrium in 100 *g* absolutem Alkohol, langsam vermischt. Auch hier tritt die Reaction anfänglich heftig ein, nach Beendigung derselben leitete ich längere Zeit Kohlendioxyd durch und verdampfte dann den Alkohol. Ganz wie im erstbeschriebenen Versuche erhielt ich ein durch Wasser abscheidbares Öl, welches aber bromfrei war. Nach wiederholter Destillation im Vacuum bildet es eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei einem Druck von 15 *mm* bei 145—148° siedet.

1. 0·205 *g* ergaben 0·424 *g* CO_2 und 0·109 *g* H_2O
2. 0·25 *g* „ 0·518 *g* „ „ 0·133 *g* „

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I	II	den Acetylendicarbonsäureäthyläther	den Diäthylweinsäureäthyläther
C =	56·39%	56·40%	56·47%	54·96%
H =	5·90%	5·92%	5·88%	8·77%

Diese Zahlen stimmen sehr gut auf jene, die sich für den Acetylendicarbonsäureäthyläther berechnen. Die weitere Untersuchung bestätigte auch das Ergebniss der Analyse. Demnach geht auch hier der Process unter Abspaltung von Bromwasserstoff, diesmal 2 Moleküle, vor sich:

$$(COOC_2H_5)_2\,C_2H_2Br_2 + (NaOC_2H_5)_2 = (COOC_2H_5)_2\,C_2 + 2NaBr + 2C_2H_5OH.$$

Die Ausbeute an reinem Äther ist nahezu 80% der theoretischen. Ein Theil des Äthers wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift.

Bei gewöhnlicher Temperatur trat die Verseifung sehr langsam, beim gelinden Erwärmen unter schwacher Gasentwicklung ein, indem sich gleichzeitig ein unlösliches Salz abschied; letzteres mit Alkohol gewaschen, im Vacuum getrocknet und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gab an Äther eine Säure ab, die nach dem freiwilligen Verdampfen des Äthers als strahlige Krystallmasse zurückblieb. Die Menge derselben war so gering, dass eine weitere Untersuchung unmöglich war, die Krystalle zeigten aber das Aussehen der von Bandrowski[1] beschriebenen Acetylendicarbonsäure und zersetzten sich auch, wie angegeben, beim schwachen Erhitzen explosionsartig. In derselben Weise lässt sich aus dem Äthyläther der Chlormaleïnsäure (aus Weinsäure erhalten) Acetylendicarbonsäureäthyläther gewinnen, und der Chlormaleïnsäuremethyläther gibt Acetylendicarbonsäuremethyläther, der bei 15 *mm* Druck bei 130° siedet. Letzterer wurde nicht analysirt. Die weiter unten beschriebenen Versuche mit demselben machen seine Constitution indess zweifellos.

Da weder berechnete noch überschüssige Mengen von Natriumäthylat einen Äther der Bromäpfelsäure lieferten, beruht die eingangs citirte Angabe von Mulder und Hamburger zweifellos auf einem Irrthum, der auf die mangelhafte Reinigung der erhaltenen Natriumverbindung zurückzuführen sein dürfte.

Addition von Brom an den Acetylendicarbonsäureäthyläther.

Werden 50 *g* reiner wasserfreier Acetylendicarbonsäureäthyläther im fünffachen Volum entwässerten Chloroform gelöst und allmälig mit einer Lösung von trockenem Brom vermischt, so tritt anfangs rasch, später sehr langsam Entfärbung ein, die aufhört, bevor noch zwei Atome Brom eingetragen sind. Das entstandene Additionsproduct ist besonders im ungereinigten Zustande leicht zersetzlich, schon beim Abdestilliren des Chloroforms im Vacuum bei sehr mässiger Wärme werden Bromwasserstoff und Brom frei. Das zurückgebliebene, fast farblose Product, im Vacuum vermittelst eines Ölbades weiter destillirt, zersetzt

[1] Ber. 10, 838.

sich weiter, es erscheinen zuerst gelbe Tropfen, aber bei 170 bis 175° geht bei einem Druck von 15 *mm* eine farblose ölige Flüssigkeit über. Vor- und Nachlauf geben neue Quantitäten derselben Fraction, welche nach nochmaligem Fractioniren den angegebenen Siedepunkt erhält. Bei der Destillation des reinen Körpers ist die Zersetzung eine geringe, doch nie ganz aufgehoben.

0·25 *g* lieferten 0·259 Ag Br, entsprechend 0·1107 Br oder 44·29%.

Der Acetylendicarbonsäureäther hat also thatsächlich zwei Atome Brom aufgenommen, kann dabei aber in den Äther der Bibrommaleïnsäure oder den der Bibromfumarsäure übergegangen sein. Da beide Äther bis jetzt nicht dargestellt sind, so blieb zur Entscheidung der Frage, welcher der zwei Äther entstanden, nur die Darstellung der Säure übrig, um aus dem Schmelzpunkte und Eigenschaften dieser einen Schluss auf den Äther ziehen zu können. Beim Erhitzen des gebromten Äthers mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis scheidet sich ein in Alkohol sehr schwer lösliches Salz ab, das mit Alkohol gewaschen und getrocknet, in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung schied beim freiwilligen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand ab, der aus Wasser umkrystallisirt, strahlige Krystallmassen ergab, die den Schmelzpunkt von 117° zeigten, welcher jenem der Bibrommaleïnsäure (120—125°) viel näher liegt als jenem der Bibromfumarsäure (219—220°); durch Destillation der Krystalle im Kohlensäurestrom erhielt ich ein krystallinisches Destillat, welches aus Äther umkrystallisirt, bei 112° dem Schmelzpunkte des Bibrommaleïnsäureanhydrides sich verflüssigte und nach der Brombestimmung auch dessen Zusammensetzung besitzt.

0·35 *g* lieferten 0·51 Ag Br entsprechend 0·218 Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_4Br_2O_3$ Bibrommaleïnsäureanhydrid
62·28 %	62·50 %

Diese Beobachtungen stehen im vollständigen Einklange mit jenem von J. Wislicenus [1], der vor Kurzem nachgewiesen hat,

[1] Räumliche Anordnung der Atome, S. 37.

dass freie Acetylendicarbonsäure bei vorsichtiger Behandlung mit Brom Bibrommaleïnsäure liefert, während Bibromfumarsäure, wie sie Bandrowski erhielt, in Folge secundärer Processe entsteht.

Der Bibrommaleïnsäuremethyläther kann durch Bromiren des früher erwähnten Acetylendicarbonsäuremethyläthers wie der Äthyläther gewonnen werden, er ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei einem Druck von 20 *mm* bei 158° siedet.

Einwirkung von Bibrommaleïnsäureäther aut Natriummalonsäureäther.

Es schien von Interesse, die beiden Bromatome der Bibrommaleïnsäure durch zwei Malonsäurereste zu ersetzen. Gelang diese Ersetzung, so musste man zur Synthese einer neuen sechsbasischen Säure von der Formel $C_{10}H_8O_{12}$ gelangen, welche wahrscheinlich wie alle Malonsäurederivate leicht CO_2 abgespaltet. Je nachdem diese Abspaltung ein- oder zweimal erfolgte, war dann eine neue fünfbasische Säure von der Formel $C_9H_8O_{10}$ oder eine vierbasische Säure von der Formel $C_8H_8O_8$ zu erwarten. In der That sind zwei dieser Verbindungen ohne Schwierigkeit darstellbar. $2^1/_2$ Moleküle Malonsäureäthyläther (52 *g*) vermischt mit $2^1/_2$ Molekülen Natriumäthylat (7·5 *g* Na, 90 *g* absoluten Alkohol) wurden in einen geräumigen Kolben gebracht und 1 Molekül Bibrommaleïnsäureäthyläther (43 *g*) langsam eingetröpfelt. Die Reaction trat bald unter Temperaturerhöhung und Abscheidung von Bromnatrium ein, um dieselbe zu vollenden, erwärmte ich schwach auf dem Dampfbade, sättigte dann mit Kohlendioxyd und destillirte den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Auf Wasserzusatz schied sich ein schweres Öl ab, in dem Krystalle eingebettet waren. Das Gemisch löste ich in Äther, entwässerte mit geschmolzenem Chlorcalcium, verjagte den Äther auf dem Dampfbade und unterwarf den Rückstand der fractionirten Destillation im Vacuum. Anfänglich ging Malonsäureäther, der absichtlich im Überschuss verwendet wurde, über, dann stieg das Thermometer bei einem Druck von 15 *mm* rasch auf 200°. Das bei 200—215° Übergehende wurde separat aufgefangen und nochmals destillirt. Die Hauptmenge siedete bei einem Druck von 15 *mm* bei 210—215°. Das Destillat erstarrte

zu einer gelblichen krystallinischen Masse, welche abgesaugt und auf porösen Platten von noch anhängendem Öl befreit wurde. Die schon weisse krystallinische Masse krystallisirte ich mehreremale aus Alkohol um, und trocknete die erhaltenen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure.

Der abgesaugte flüssige Antheil setzt sowohl beim längeren Stehen als auch beim Abkühlen Krystalle ab, die mit den eben erwähnten identisch sind, das schliesslich flüssig bleibende wurde, wie später angegeben, separat untersucht. Es wurden zunächst die erhaltenen trockenen Krystalle der Elementaranalyse unterworfen. Diese ergab:

1. 0·210 *g* lieferten 0·414 CO_2 und 0·126 H_2O
2. 0·280 *g* „ 0·552 CO_2 „ 0·168 H_2O

Berechnet für: $C_{10}\,H_2O_{12}(C_2H_5)6$	Gefunden: I	II
C = 54·09 %	53·81 %	53·92 %
H = 6·55 %	6·66 %	6·67 %

Wie die Analyse zeigt, ist also die Umsetzung zwischen dem Bibrommaleïnsäureäther und dem Natriummalonsäureäther in dem erwarteten Sinne erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5-C-Br \\ \Vert \\ COOC_2H_5-C-Br \end{array} + 2\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown Na \end{array} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} COOC_2H_5-C-CH(CO_2C_2C_2H_5)_2 \\ \Vert \\ COOC_2H_5-C-CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{array} + 2NaBr$$ [1]

Die erhaltene neue Verbindung, die ich Dimalonylmaleïnsäurehexaäthyläther nennen will, bildet schöne lange Nadeln, die bei 75° schmelzen und bei 15 *mm* Druck bei 210—212° sieden, sie lösen sich in verdünnten Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, leichter in der Hitze, sehr leicht in absolutem, sowie in Äther und Chloroform.

Die Verarbeitung des Äthers auf die Säure gelingt leicht in der Weise, dass er in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natronhydrat in möglichst wenig Wasser versetzt wird. Die Verseifung tritt schon in der Kälte ein und wird durch schwaches Erwärmen auf dem

---

[1] Die Formeln sind in der von J. Wislicenus vorgeschlagenen Schreibweise ausgedrückt.

Dampfbade bald zu Ende geführt. Die Flüssigkeit scheidet sich hiebei in zwei Schichten, eine obere alkoholische dunkler gefärbte und eine untere wässerige fast farblose, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Ein kleiner Theil der Krystalle wurde zum Zweck der Analyse umkrystallisirt, die Hauptmenge in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Äther mehreremale ausgeschüttelt.

Die ätherischen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern und über concentrirter Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren.

1. 0·18 *g* lieferten 0·246 CO_2 und 0·042 H_2O
2. 0·225 *g* „ 0·307 „ „ 0·0525 „

Berechnet für: $C_{10}H_8O_{12}$	Gefunden: I	II
C = 37·5 %	37·27 %	37·42 %
H = 2·5 %	2·58 %	2·57 %

Diese Zahlen stimmen völlig für die erwartete sechsbasische freie Dimalonylmaleïnsäure. Die Säure bildet kleine tafelförmige Krystalle, die sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Im Capillarröhrchen erhitzt beginnt sie bei 148° zu schmelzen und entwickelt Kohlendioxyd.

Die früher erwähnte, beim Verseifen des Äthers erhaltene krystallinische Substanz erwies sich als krystallwasserhältiges Natronsalz. Dasselbe verliert auf 120° erhitzt das Krystallwasser vollständig.

1. 0·423 *g* verloren bei 120° 0·12 *g* H_2O
2. 0·282 *g* gaben . . . . . 0·189 Na_2SO_4

Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}Na_6+10H_2O$	Gefunden: I	II
H_2O = 28·48 %	28·36 %	—
Na = 21·83 %	—	21·70 %

Das dimalonylmaleïnsaure Natron ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in farblosen zu Krusten vereinigten dicken vierseitigen durchsichtigen Tafeln, die an der Luft beständig sind, über Schwefelsäure aber bald verwittern und, wie

schon erwähnt, bei 120° ihr Krystallwasser vollständig verlieren, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfallen. Das Silbersalz der Säure scheidet sich aus der mit Ammoniak vorsichtig neutralisirten wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als dichter krystallinischer Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, am Lichte sich wenig veränderte, beim Erhitzen aber heftig verpuffte. Die Analyse wurde desshalb durch Lösen in verdünnter Salpetersäure und Fällung mit verdünnter Salzsäure ausgeführt.

0·362 *g* lieferten 0·323 Ag Cl.

Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}Ag_6$	Gefunden:
Ag = 67·28%	67·13%

Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure gab mit Bleiacetat und auch mit Chlorbarium schon in der Kälte weisse amorphe Niederschläge, durch Chlorcalcium oder Kupfersulfat wurde dieselbe erst in der Wärme gefällt, das Calciumsalz schied sich in Form gelatinöser Flocken, das Kupfersalz als grünblaues amorphes Pulver ab. Der bei der Darstellung des Äthyläthers erhaltene flüssige Antheil wurde noch einmal im Vacuum destillirt, der Siedepunkt liegt bei 15 *mm* bei 208 bis 212°, also wenig niedriger wie der des festen. Er scheidet beim längeren Stehen noch immer Krystalle des festen Äthers ab, der schliesslich flüssig bleibende Antheil ist aber nicht unbedeutend. Um über ihn ins Klare zu kommen, insbesondere um festzustellen, ob nicht der Äther einer isomeren Säure der Fumarsäurereihe entstanden ist, wurde derselbe gerade so wie der feste Äther in alkoholischer Lösung mit Natronhydrat verseift. Wieder erhielt ich zwei Schichten, von denen die wässerige beim Abkühlen ein Haufwerk kleiner Krystalle absetzte, die identisch mit dem oben beschriebenen Natriumsalz der sechsbasischen Dimalonylmaleïnsäure sind.

0·311 *g* gaben 0·21 Na_2SO_4

Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}Na_6+10H_2O$	Gefunden:
Na = 21·83%	21·86%

Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure schmilzt bei 148° und zeigt alle früher angegebenen Eigenschaften. Demnach hat der flüssige Antheil im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie der feste, und dürfte sein Nichterstarren einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben sein.

Der Methyläther der Dimalonylmaleïnsäure entsteht gleichfalls glatt bei Einwirkung von Bibrommaleïnsäuremethyläther auf etwas überschüssigen Natriummalonsäuremethyläther und scheidet sich beim Lösen des Bromnatriums im Wasser halbfest ab und wird, da er sich in Äther schwierig löst, am besten in Ätherweingeist aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisirt.

1. 0·28 *g* lieferten 0·487 CO_2 und 0·125 H_2O
2. 0·222 *g* „ 0·383 „ „ 0·100 „

Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}(CH_3)_6$	Gefunden: I	II
C = 47·52%	47·39%	47·43
H = 4·95%	4·97%	5·00

Er bildet blendend weisse dünne Nadeln und schmilzt bei 128—130°. Mit Ätznatron verseift gibt er das schon beschriebene Natronsalz, dieses mit Salzsäure zerlegt die oben erwähnte Säure vom Schmelzpunkte 148°. Die ausgeführte Natriumbestimmung stimmt ebenfalls auf die Formel $C_{10}H_2O_{12}Na_6+10H_2O$.

0·37 *g* des Natronsalzes lieferten 0·249 Na_2SO_4

Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}Na_6+10H_2O$	Gefunden:
Na = 21·83%	21·86%

Versuche an den Äthyläther Brom oder Wasserstoff zu addiren, blieben ohne Resultat. Wird der Äther in Chloroform gelöst mit chloroformischer Bromlösung versetzt, so tritt in der Kälte keine Addition ein und beim Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum bleibt unveränderter Äther zurück, beim Erwärmen wird massenhaft Bromwasserstoff entwickelt und die Substanz total zerstört. Den Hydrirungsversuch führte ich in der Weise aus, dass ich den Äther in verdünntem Alkohol löste, mit überschüssigem 3% Natriumamalgam versetzte und die auf letzteres

berechnete Menge einer verdünnten titrirten Schwefelsäure zufügte. Der durch Ausschütteln mit Äther und Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhaltene Äther zeigte sich aber im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften unverändert.

Darstellung der vierbasischen Diglycolylmaleïnsäure.

Die Dimalonylmaleïnsäure schmilzt wie schon erwähnt bei 148° unter Entwicklung von Kohlensäure, bei ungefähr 160° erstarrt die geschmolzene Masse wieder, die Gasentwicklung hört auf und bei Steigerung der Temperatur tritt bei 175—176° unter schwacher Bräunung wieder Verflüssigung ein, Umstände, welche die Bildung einer neuen Säure von geringerer Basicität vermuthen liessen.

3 *g* der Dimalonylmaleïnsäure wurden im Luftbade auf 150—160° solange erhitzt, bis die ursprünglich geschmolzene Säure wieder fest geworden war und die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Der Rückstand löst sich in Wasser leicht, die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und über Schwefelsäure krystallisiren gelassen, die erhaltenen Krystalle dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1. 0·215 *g* lieferten 0·322 CO_2 und 0·068 H_2O
2. 0·280 *g* „ 0·389 „ „ 0·0825 „

	Gefunden: I	Gefunden: II	Berechnet für: $C_8H_8O_8$
C =	40·83 %	40·76 %	40·95 %
H =	3·51 %	3·50 %	3·35 %

Es erfolgt also zweimalige Abspaltung von CO_2 und wahrscheinlicherweise aus den zwei Malonsäureresten, so dass die Reaction in dem Sinne folgender Gleichung verlaufen dürfte:

$$\begin{matrix} COOH-C-CH(CO_2H)_2 \\ \| \\ COOH-C-CH(CO_2H)_2 \end{matrix} = \begin{matrix} COOH-C-CH_2-COOH \\ \| \\ COOH-C-CH_2-COOH \end{matrix} + 2CO_2$$

Die reine Diglycolylmaleïnsäure bildet farblose zu Agregaten vereinigte säulenförmige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Äther und schmilzt bei 176°. Die Säure erhielt

ich auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Dimalonylmaleïnsäure. Letztere wurde, wie ich früher beschrieben, durch Versetzen des Natronsalzes mit überschüssiger Salzsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Da ich hiebei nicht die erwartete Menge von Säure erhielt, versuchte ich den noch in wässeriger Lösung befindlichen Antheil in der Weise zu gewinnen, dass ich die noch freie Salzsäure enthaltende wässerige Flüssigkeit auf dem Dampfbade zur Trockene verdampfte, den Trockenrückstand mit absolutem Äther auszog und die nach Verdampfen des Äthers erhaltene Substanz umkrystallisirte. Die Säure schmolz indess nicht bei 148, sondern bei 176° und ist in allen Eigenschaften identisch mit der vierbasischen Säure. Es hat sich weiter gezeigt, dass die Dimalonylmaleïnsäure mit Salzsäure abgedampft glatt in die Diglycolylmaleïnsäure übergeht, ohne die geringste Färbung zu zeigen, während beim Erhitzen stets braune Nebenproducte entstehen, wesshalb zur Darstellung der letztgenannten Säure der erste Process vorzuziehen ist.

Der umständliche Weg, der zur Diglycolylmaleïnsäure führt, hat eine weitere Untersuchung verhindert. Ich beabsichtige nach Beschaffung neuen Materiales insbesondere ihre Überführung in gesättigte Verbindungen zu untersuchen.

Über trocknende Öle

von

A. Bauer und **K. Hazura**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

Nachdem die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Mohnöls, Nussöls und Cottonöls festgestellt worden,[1] konnten wir daran gehen, uns Rechenschaft über die Vorgänge zu verschaffen, welche platzgreifen, wenn die trocknenden Öle in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt werden.

Die Aufklärung dieser Vorgänge hat Mulder[2] auf Grund langwieriger und schwieriger Experimentaluntersuchungen mit grossem Scharfsinn versucht und ein Versuchsmaterial geliefert, welches in den meisten Fällen nur anders zu deuten, in manchen aber noch zu ergänzen und zu berichtigen war.

Die Untersuchungen Mulder's, welche sich vorzugsweise auf das Leinöl, beziehungsweise auf dessen flüssige Fettsäuren beschränkten, dehnten wir auch auf die anderen trocknenden Öle aus und erlauben uns, in dieser Abhandlung die bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen, wobei wir der Untersuchung des Verhaltens der trocknenden Öle gegen Luft jene der diesen Ölen entstammenden flüssigen Fettsäuren vorausschicken.

I. Mulder's Linoxysäuren.

„Wenn eine ätherische Lösung von leinölsaurem Bleioxyd auf Glasplatten gebracht und die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Schicht der Luft ausgesetzt wird, so

---

[1] Diese Berichte. S. 191 und S. 204.

[2] Die Chemie der austrocknenden Öle etc. von G. J. Mulder. Nach der holländischen Originalausgabe bearbeitet von J. Müller. Berlin 1867. Jul. Springer.

entsteht binnen kurzer Zeit „nach Mulder“ das Bleisalz der Linoxysäure $C_{16}H_{26}O_5$. Ein Hydrat dieser Linoxysäure, nämlich $C_{16}H_{26}O_5 . H_2O$ bildet sich nach Mulder auch durch Oxydation von dünnen Lagen freier Leinölsäure. Das Hydrat dieser Säure, welche Mulder die weisse Linoxysäure nennt, hat die Eigenschaft, durch Einwirkung von Wärme, Alkalien und Säuren in die rothe Linoxysäure $C_{16}H_{25}O_5$ verwandelt zu werden, welche durch directes Sonnenlicht wieder in die weisse Linoxysäure übergeht.“

Da nun nachgewiesen wurde, dass die flüssige Fettsäure des Leinöls neben geringen Mengen von Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ noch bedeutende Mengen von Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und etwa 80% von Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ enthält, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Linoxysäuren Mulder's, die er als Oxydationsproducte seiner Linoleïnsäure $C_{16}H_{28}O_2$ auffasste, keine einheitlichen Oxysäuren, sondern Gemenge waren und nicht Säuren vom Kohlenstoffkern C_{16}, sondern nur solche vom Kern C_{18} enthalten können.

Bevor wir unsere Versuche mittheilen, wollen wir noch erörtern, wie es kommen konnte, dass Mulder, dieser ausgezeichnete Forscher, in seiner Linoleïnsäure den Kern C_{16} annahm, da ja der Unterschied im Kohlenstoffgehalt einer Säure $C_{16}H_{28}O_2$ und der Säuren $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ ein bedeutender ist.

Der Grund liegt darin, dass Mulder immer eine Leinölsäure analysirte, welche er aus dem öfter umkrystallisirten Barytsalz erhielt. Da aber die Salze der Leinölsäure leichter als die Säure selbst Sauerstoff aufnehmen, so wurde das Barytsalz in dem Masse unreiner, je öfter es umkrystallisirt wurde. Die aus einem solchen Salze abgeschiedene Säure war daher schon theilweise oxydirt und musste naturgemäss bei der Analyse kleinere Percentzahlen an Kohlenstoff geben.

Zu richtigen Zahlen kann man nur gelangen, wenn man das Leinöl mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die erhaltene Kaliseife in viel Wasser einträgt, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker fällt und das Bleisalz, ohne es erst lufttrocken werden zu lassen, mit Äther extrahirt. Die aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Säure ist fast gar nicht oxy-

dirt und gibt dann Zahlen, welche deutlich zeigen,[1] dass die in der Leinölsäure enthaltenen Säuren nicht vom Kern C_{16} abgeleitet werden können.

Ferner drängt sich bei Betrachtung der Analysenresultate, welche Mulder erhalten hatte, die Vermuthung auf, dass diese Linoxysäuren nicht einmal Endproducte der Oxydation (bei intact bleibendem Kohlenstoffkern) waren, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach neben unveränderten mehr oder weniger oxydirte Fettsäuren enthielten.

Auch lässt sich weiter vermuthen, dass die Oxydation nicht als einfache Addition von Sauerstoff an die ungesättigten Fettsäuren aufzufassen sei, sondern dass neben der Sättigung der freien Valenzen noch anderweitige Anlagerung von Sauerstoff stattfindet.

Wenn die erste Vermuthung richtig war, so mussten die Linoxysäuren Mulder's der Hübl'schen Lösung noch Jod entziehen; wenn die zweite Vermuthung richtig war, so mussten diese Oxydationsproducte alkoholische (OH)Gruppen enthalten, welche man nach der Acetylmethode von Benedict[2] und Ulzer nachweisen konnte.

Um uns darüber Klarheit zu verschaffen, haben wir folgende Versuche angestellt:

1. Eine ätherische Lösung von leinölsaurem Bleioxyd wurde auf Glasplatten gestrichen und etwa drei Wochen der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft im diffusen Lichte ausgesetzt. Das Bleisalz wurde dann mit Hilfe eines Messers von der Glasplatte losgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die abgeschiedene Oxyleinölsäure mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine syrupöse Masse, welche in Alkohol und Äther leicht löslich, aber unlöslich in Wasser war. Aus der Hübl'schen Lösung addirte sie Jod; die Jodzahl wurde zu 61·4 gefunden.

2. Durch 15*g* Hanfölsäure, welche in ein Pettenkofer'sches Rohr eingefüllt wurden, wurde durch ein in eine dünne Spitze ausgezogenes Glasrohr mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ein mässig starker Luftstrom hindurchgesaugt.

---

[1] Diese Berichte. 1887, S. 264.

[2] Diese Berichte. 1887, S. 42.

Nach 41 Tagen war die früher dünnflüssige Hanfölsäure so dickflüssig geworden, dass selbst durch die in einem Wasserbade auf etwa 80° C. erwärmte Säure keine Luft mehr durchgepresst werden konnte. Sie war aber noch vollkommen löslich in Äther, dabei noch nicht vollständig oxydirt, da sie noch die Jodzahl 32·5 hatte.

3. Eine andere Partie von Hanfölsäure wurde in Lagen von etwa 2*mm* 7 Monate hindurch im diffusen Lichte der Luft ausgesetzt. Sie war ganz dickflüssig geworden, aber noch nicht vollständig oxydirt, da verschiedene Partien die Jodzahl 40·8, 41·9 und 38·3 zeigten.

Diese theilweise oxydirte Hanfölsäure wurde in ganz dünnen Lagen auf Glasplatten aufgestrichen und noch weiter der Luft im diffusen Lichte ausgesetzt. Nach weiteren 8 Monaten war sie aber noch immer klebrig, vollkommen löslich in Äther und noch nicht vollständig oxydirt, da sie die Jodzahl 27·6 hatte.

4. Das Blei- und Barytsalz der Hanfölsäure wurde ebenfalls 7 Monate hindurch der Luft im diffusen Lichte ausgesetzt.

Die beiden Salze, die ursprünglich klebrig waren, wurden nach und nach trocken und sandig. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen Säuren ergaben die Jodzahl 37·7, beziehungsweise 42·1 und waren noch vollkommen in Äther löslich.

5. Durch 25*g* Leinölsäure, welche in ein Pettenkofer'sches Rohr eingefüllt wurden, wurde ein mässig starker Luftstrom geleitet. Nach 12 Tagen war die Leinölsäure schon so dickflüssig geworden, wie die Hanfölsäure nach 41 Tagen. Sie war aber auch noch vollkommen ätherlöslich und noch nicht vollständig oxydirt, da ihre Jodzahl zu 38·5 gefunden wurde.

6. Die im Pettenkofer'schen Rohre oxydirte Leinöl- und Hanfölsäure wurden mit Essigsäureanhydrid acetylirt und für die erhaltenen Producte die Säurezahl und Verseifungszahl bestimmt. Für das Acetylproduct der oxydirten Hanfölsäure wurde

die Säurezahl 153·9, 146·4,
die Verseifungszahl 237·0, 236·0,

für das Acetylproduct der oxydirten Leinölsäure

die Säurezahl 137·0,
die Verseifungszahl 321·6

gefunden.

7. Die selbst nach 15monatlicher Einwirkung des Sauerstoffes der Luft noch nicht vollständig oxydirte Hanfölsäure und die im Pettenkofer'schen Rohre oxydirte Leinölsäure wurden in dünnen Lagen bei Temperaturen von etwa 40° C. im diffusen Lichte weiter der Luft ausgesetzt. Sie waren noch nach 3 Wochen klebrig und daher wurde die Temperatur auf 80° C. erhöht. Nach einigen Wochen verloren sie die Klebrigkeit, wurden vollständig fest, waren aber nicht mehr in Äther löslich. Durch Erhitzen mit Ätzkali wurden sie aber leicht gelöst und gaben dann mit verdünnter Schwefelsäure einen gelben Niederschlag, der in Äther leicht löslich war.

Wenn man die Resultate unserer Untersuchungen und jene Mulder's zusammenstellt, so lassen sich mit Sicherheit nur folgende Schlüsse ziehen:

1. Die trocknenden Ölsäuren verhalten sich alle gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolsäure zu den Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Ölen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation.

2. Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein und es entstehen Oxydationsproducte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten.

Wäre dieses nicht der Fall, so könnte, abgesehen von der Verschiedenheit der Säurezahl und Verseifungszahl der acetylirten Oxyölsäuren, Mulder nicht durch Aussetzen von Leinölsäure dem Sauerstoffe der Luft bis zur Gewichtsconstanz zu einer Säure gekommen sein, welche 61·0% C und 9·3% H enthielt, und welche er als das zweite Hydrat seiner Linoxysäure ansah, nämlich als: $C_{16}H_{26}O_5 . {}_2H_2O$.

Wenn man annehmen würde, dass die Leinölsäure nur aus Linolensäuren $C_{18}H_{30}O_2$ besteht, so würde sie nur drei Atome Sauerstoff addiren, da Linolensäure nur sechs Atome Brom zu addiren vermag, und dann eine Säure $C_{18}H_{30}O_5$ geben, welche 66·26% C enthält. Nimmt man aber an, dass noch überdies zwei Atome Sauerstoff auf andere Art als durch Addition aufgenommen

werden können, so könnte aus einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$ eine Säure $C_{18}H_{30}O_7$ entstehen, welche 60·4% C enthalten würde.

Da nun Mulder 61·0% C in dem Hydrat seiner Linoxysäure gefunden hat, so kann man annehmen, dass die Linolensäuren, welche in der Leinölsäure enthalten sind, ausser den drei Sauerstoffatomen, welche sie zu addiren vermögen, noch zwei Atome Sauerstoff auf andere Art zu binden im Stande sind.

3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Ölsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied.

4. Wenn dünne Lagen trocknender Ölsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder, wenn die Temperatur, bei welcher die Oxydation stattfindet, auf etwa 80° C. erhöht wird, so findet nach beendigter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schliesslich aus den harzartigen, klebrigen Oxydationsproducten feste Körper, welche in Äther unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können.

Welcher Art diese Anhydridbildung ist, ob sich aus zwei Molekülen der Oxysäuren ein Molekül des Anhydrids bildet, oder ob sich ein inneres Anhydrid bildet, ist vorderhand zu entscheiden unmöglich.

5. Überdies ist auch anzunehmen, dass sich an allen Processen, welche als das Trocknen der Öle bezeichnet werden, nur die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und die Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ betheiligen, da es bekannt ist, dass die Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ keine festen Oxydationsproducte bei Einwirkung des Sauerstoffes der Luft liefert.

Da es gelungen ist, aus den einzelnen ungesättigten Fettsäuren, welche in den verschiedenen trocknenden Ölsäuren vorkommen, durch Oxydation ihrer alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat zu gesättigten Oxyfettsäuren zu gelangen, deren Untersuchung wohl Schlüsse auf die Constitution der ungesättigten Fettsäuren möglich machen wird, so schien es uns überflüssig, aus den Oxydationsproducten der trocknenden Ölsäuren durch den Sauerstoff der Luft die einzelnen Verbindungen zu isoliren.

Es ist vollkommen genügend, zu wissen, in welcher Weise die Oxydation stattfindet, und dies glauben wir aufgeklärt zu haben.

Einiges wollen wir nur noch über Mulder's rothe Linoxysäure bemerken.

Wir glauben nicht, dass es eine rothe Linoxysäure gibt, welche durch molekulare Umlagerung der weissen entsteht, sondern wir sind der Ansicht, dass bei Einwirkung von Alkalien und höherer Temperatur geringe Mengen der sogenannten weissen Linoxysäure zersetzt werden und diese Zersetzungsproducte die Rothfärbung bedingen.

II. Über das Trocknen der Öle.

Nach dem soeben Mitgetheilten kann man wohl annehmen, dass das Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl sich gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft verhalten, da sie Glyceride derselben ungesättigten Fettsäuren enthalten. Auch gibt Mulder ausdrücklich an, dass er ebenso wie aus Leinöl auch aus Hanföl, Mohnöl und Nussöl als Endproduct der Oxydation einen festen Körper erhalten habe. Die bei der Untersuchung des Leinöls erhaltenen Resultate werden sich daher auch auf die anderen drei genannten Öle übertragen lassen.

Mulder's Angaben über die Oxydation dünnerer Lagen von Leinöl durch den Sauerstoff der Luft lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

„Die Oxydation fängt beim Glycerin an und geht dann auf die Leinölsäure über. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird letztere in das Anhydrid einer Oxyleïnölsäure übergeführt, welches einen neutralen, in Äther unlöslichen Körper darstellt, den Mulder Linoxyn nennt. Dann geht die Oxydation weiter und es wird zunächst die Ölsäure oxydirt, dann erst die Palmitin- und Myristinsäure.

So lange die drei letztgenannten Säuren im Oxydationsproducte des Leinöls vorhanden sind, ist das getrocknete Leinöl elastisch; sind auch diese Säuren oxydirt worden, so wird die gestrichene Decke bröckelig und die mit dem Leinöl etwa auf-

getragene Farbe verdirbt; sie verliert, wie sich Pettenkofer[1] ausdrückt, ihren „molekularen Zusammenhang".

Wenn man nun diese von Mulder theilweise durch Experimente gestützte Erklärung des Trocknens der Öle acceptirt, so muss ein Leinöl, in welchem die Oxydation nicht über die ersten Stadien gekommen ist, freie Säuren enthalten, welche Alkalien zu binden im Stande sind.

Für die diesbezügliche Untersuchung eignen sich am besten dickflüssig gewordene Leinöle, welche sich etwa an der Oberfläche nur mit einer in Äther unlöslichen Haut bedeckt haben, sonst aber noch in Äther löslich sind.

1. Ein solches vier Jahre altes Leinöl, welches in einer unverschlossenen Flasche sich befand und die Jodzahl 116·2 hatte, gab die Säurezahl 8·9.

2. Ein anderes Leinöl, welches in einer schlecht verschlossenen Flasche in der Sammlung unseres Laboratoriums nachweislich fünf Jahre gestanden war und die Jodzahl 115·0 hatte, gab die Säurezahl 12·1.

Nun mussten wir trachten, uns über das Linoxyn Mulder's Aufklärung zu verschaffen.

Wir setzten Leinöl in dünnen Lagen der Luft im diffusen Lichte aus, nahmen dasselbe, nachdem es vollkommen trocken geworden war, von den Glasplatten herunter, extrahirten es zuerst mit grossen Mengen kalten, dann warmen Äthers und schliesslich mit Wasser.

Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Oxydationsproductes stimmen mit den Angaben Mulder's überein.

Wenn man aber die chemischen Eigenschaften des Linoxyns berücksichtigt, so könnte seine Überführbarkeit in Oxyleïnölsäuren auch dadurch erklärt werden, dass es ein Glycerid dieser Säuren sei. Es müsste bei der Richtigkeit dieser Annahme gelingen, durch Verseifung desselben zu Glycerin und Oxyleinölsäuren zu gelangen.

---

[1] Pettenkofer, Über Ölfarbe und Conservirung der Gemäldegallerien. S. 10.

Wir digerirten 20*g* Linoxyn mit Kalilauge von der Dichte 1·27, wobei dasselbe schon ohne Erwärmen mit dunkelrother Farbe in Lösung ging. Die Flüssigkeit wurde nachträglich erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und mit Hilfe von zugesetztem Paraffin die entstandenen Säuren *A* abgeschieden. Das Filtrat von *A* wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Ätzkali neutralisirt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt. Es hinterblieb schliesslich ein Syrup, in welchem sich Krystalle von schwefelsaurem Kali befanden. Derselbe wurde mit absolutem Alkohol extrahirt und die erhaltene Lösung von dem ungelöst gebliebenen schwefelsauren Kali abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein dickflüssiger, süss schmeckender, braun gefärbter Syrup, der in Äther unlöslich, aber in Wasser leicht löslich war, aus der Luft Feuchtigkeit anzog und dünnflüssig wurde. Mit Borax und Phenol gab er die Glycerinreaction, musste also mit Glycerin identisch angenommen werden. Die braune Farbe des Syrups war wohl die Folge einer Verunreinigung. Auch mit Benzoylchlorid und Natronlauge wurde die Baumann'sche[1] Glycerinreaction erhalten.

Aus 20*g* Linoxyn haben wir fast 1*g* Glycerin erhalten.

Die beim Verseifen des Linoxyns erhaltenen Säuren *A* wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abfiltrirt und der Äther abdestillirt. Die hinterbleibenden Säuren waren ein zäher Syrup, der in Alkohol und Äther leicht löslich war. Sie entziehen der Hübl'schen Lösung noch Jod, denn ihre Jodzahl wurde nicht gleich Null, sondern zu 28·8 und 29·4 gefunden.

Der von uns erhaltene ätherunlösliche Körper ist also ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid; ja, die Oxydation der Leinölsäure ist in ihm noch gar nicht beendet.

Mulder hat also nicht Recht, wenn er behauptet, dass zuerst alles Glycerin des Leinöls oxydirt wird und dass beim Glycerin des Glycerides der Leinölsäure die Oxydation beginnt.

Wie die zu 8·9 und 12·1 gefundenen Säurezahlen alter Leinöle beweisen, fängt wohl beim Glycerin die Oxydation an, aber wahrscheinlich nur bei jenem des Oleïns, Palmitins und

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XIX, S. 3221.

Myristins. Darnach wird das Linoleïn oxydirt und in das Glycerid von Oxyleïnölsäuren übergeführt, und es entsteht ein ätherunlöslicher Körper, welchen wir zum Unterschiede von Mulder's Linoxyn, Oxylinoleïn nennen wollen.

Was nun weiter mit demselben geschieht, ob er nach längerer Einwirkung der Luft in das Anhydrid der Oxyleïnölsäuren, in das Linoxyn Mulder's übergeht, können wir vorläufig nicht entscheiden. Ebensowenig können wir jetzt die Frage beantworten, welchen Veränderungen die frei gewordenen Säuren, die Ölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure unterworfen sind. Versuche, welche uns wohl darüber Aufklärung verschaffen werden, sind in der Ausführung begriffen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir nur noch bemerken, dass einige Versuche Mulder's selbst, für die Annahme sprechen, dass im ersten Stadium der Oxydation nur das Glycerin des Oleïns, Palmitins und Myristins oxydirt wird.

Folgender Versuch[1] Mulder's zeigt dies am besten.

Mulder hat mit Leinöl getränkte Bimssteinstücke in eine Flasche gegeben, durch welche er kohlensäurefreie Luft durchleitete, welche, nachdem sie die Flasche passirt hatte, durch Barytwasser geleitet wurde. Nach beendigtem Versuche konnte er nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure in dem Barytwasser nachweisen. Wenn man nun mit Mulder annimmt, dass diese Säuren Oxydationsproducte des Glycerins seien, so kann man aus ihrer sehr geringen Menge wohl schliessen, dass eben nur geringe Mengen, aber nicht das gesammte im Leinöl vorhandene Glycerin, wahrscheinlich nur das Glycerin des Oleïns, Palmitins und Myristins oxydirt wurde.

---

[1] Chemie der austrocknenden Öle. S. 117.

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

von

K. Hazura.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

In der IV. Abhandlung[1] über trocknende Ölsäuren habe ich mitgetheilt, dass ich die von mir aufgestellte Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat durch Anstellung weiterer Oxydationsversuche auf ihre Richtigkeit prüfen will. Ich habe diese Versuche in Gemeinschaft mit Herrn Grüssner begonnen und wir hoffen, in Bälde ausführliche Mittheilungen machen zu können.

Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der bei 33—34° C. schmelzenden Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, welche wir der Güte des Herrn Dr. G. Goldschmiedt verdanken, erhielten wir eine bei 132—133° C. schmelzende Dioxybehensäure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$; bei der Oxydation von Brassidinsäure erhielten wir eine isomere Dioxybehensäure; bei der Oxydation der bei 24·5° C. schmelzenden Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ erhielten wir eine bei 84—86° C. schmelzende Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$.

Ausserdem haben wir auch einen Oxydationsversuch mit der bei 48° C. schmelzenden Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ unternommen.

Da in dieser Säure vier freie Valenzen anzunehmen sind, so müsste sie, falls sie der Regel folgen würde, bei der Oxydation eine, der bei 173°C. schmelzenden Sativinsäure isomere Säure $C_{18}H_{36}O_6$ geben. Wenn man aber bedenkt, dass in der Stearolsäure

---

[1] Diese Berichte 1887, S. 269.

in Folge ihrer Bildung aus dem Ölsäuredibromid[1] $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ mit alkoholischem Kali eine dreifache Bindung anzunehmen ist, so müssten sich bei der Oxydation je zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom anlagern. Verbindungen dieser Art sind aber unbeständig und geben leicht Wasser ab, wobei von je zwei Hydroxylgruppen ein Sauerstoffatom an dem Kohlenstoffatom gebunden zurückbleibt. Es war daher bei der Oxydation der Stearolsäure eine Säure $C_{18}H_{32}O_2.O_2$ zu erwarten.

Eine Säure dieser Zusammensetzung hat schon Overbeck[2] bei der vorsichtigen Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure erhalten und dieselbe Stearoxylsäure genannt.

Das Resultat des Oxydationsversuches, den wir mit Stearolsäure unternahmen, bestätigte die oben entwickelten Ausführungen. Wir erhielten die bei 86° C. schmelzende, gelb gefärbte Stearoxylsäure.

Es scheint also, dass nur solche ungesättigte Fettsäuren, welche eine oder mehrere nicht unmittelbar auf einander folgende doppelte Bindungen enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxyfettsäuren geben.

Ungesättigte Fettsäuren, welche eine dreifache Bindung enthalten, geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat vielleicht zuerst Oxyfettsäuren, die aber unbeständig sind und unter Wasserabspaltung in Ketonsäuren übergehen.

Bei ungesättigten Fettsäuren, welche mehrere doppelte Bindungen enthalten und der Regel folgen, ist bei Berücksichtigung des soeben Mitgetheilten anzunehmen, dass in der Kohlenstoffkette die doppelten Bindungen nicht unmittelbar auf einander folgen dürfen. Wäre dieses der Fall, so würden sich Kohlenstoffatome in der Kette vorfinden, an welche sich zwei Hydroxylgruppen anlagern müssten.

Eine ungesättigte Fettsäure mit zwei oder mehreren unmittelbar auf einander folgenden doppelten Bindungen müsste bei der Oxydation eine Säure geben, welche Ketonsäure und Oxysäure zugleich ist.

---

[1] Annalen der Chemie. 140, S. 49.

[2] Annalen der Chemie. 140, S. 63.

Da ich noch nicht genügend Versuchsmaterial gesammelt habe, um eine endgiltige Entscheidung treffen zu können, habe ich noch die Absicht, weitere Oxydationsversuche mit Hypogäsäure, Ricinelaïdinsäure, Sorbinsäure, Ricinstearolsäure, Undecolsäure, Myristolsäure, Palmitolsäure und Behenolsäure zu unternehmen.

In jüngster Zeit hat auch Fittig[1] über Oxydationsversuche mit niederen Fettsäuren berichtet, welche eine doppelte Bindung enthalten. Die von ihm erhaltenen Resultate bestätigen die von mir im Vorjahre aufgestellte Regel.[2] Fittig hat auch die einen Fettsäurerest enthaltende Zimmtsäure der Oxydation unterworfen und dabei, wie die von mir ausgesprochene Regel voraussehen liess, eine Phenylglycerinsäure erhalten.

Ferner sind auch von Wagner[3] Versuche mitgetheilt worden, nach welchen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Kohlenwasserstoffen mit doppelten Bindungen Glycole, aus Alkoholen mit doppelten Bindungen Glycerine entstehen. Wagner äussert sich dahin, dass diese Reaction, die Anlagerung von Hydroxylgruppen an Stellen, wo doppelte Bindungen vorhanden sind, eine allgemeine sei.

Wenn ich auch diese Ansicht Wagner's vollkommen theile und auch schon selbst Oxydationsversuche mit Kohlenwasserstoffen, in denen doppelte Bindungen anzunehmen sind, wie z. B. Terpenen mit günstigen Resultaten angestellt habe, so kann ich mich andererseits der Ansicht nicht anschliessen, welche dieser Forscher über den Chemismus dieser Oxydationen äussert.

Er nimmt an, dass das Wasser oxydirend wirke, indem aus je zwei Molekülen desselben sich zwei Hydroxylgruppen an die Stelle der doppelten Bindung anlagern, und dass das Kaliumpermanganat nur zur Oxydation des frei werdenden Wasserstoffs nothwendig sei. Es wäre also nach dieser Anschauung nicht nothwendig, dass die Oxydation in alkalischer Lösung stattfinde.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888, S. 919.

[2] Diese Berichte, 1887, S. 269.

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888, S. 1230.

Bezüglich der Oxydation ungesättigter Säuren ist diese Ansicht gewiss nicht richtig, und ich glaube, dass Saytzeff[1] die richtige Ansicht geäussert hat, als er die Vorgänge bei der Oxydation der Ölsäure und Elaïdinsäure dahin erklärte, „dass an der Stelle der doppelten Bindung sich zuerst aus dem Kaliumpermanganat Sauerstoff anlagert und dann unter dem Einflusse des freien Alkali Hydratation stattfindet.

Ebenso erklärte ich mir die Oxydationsvorgänge bei meinen Versuchen.

Um Beweise für die Richtigkeit der Ansicht Saytzeff's zu erhalten, habe ich folgende Versuche angestellt.

1. Das Kalisalz aus 30*g* Mohnölsäure wurde in zwei Litern Wasser gelöst und mit soviel Schwefelsäure versetzt, als nothwendig war, um das Kalium zu binden. Die Mohnölsäure schied sich aus und gab mit Wasser eine gleichförmige Emulsion, zu welcher nun nach und nach zwei Liter einer $1^1/_2\%$ Lösung von Kaliumpermanganat hinzu gefügt wurden. Die Mischung wurde öfter geschüttelt und, nachdem sich in kurzer Zeit das Manganhyperoxydhydrat abgesetzt hatte, dasselbe abfiltrirt und dann mit kalihaltigem Wasser ausgekocht. Das Filtrat und die alkalische Auskochung wurden vereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es entstand ein Niederschlag, welcher nur geringe Menge Oxyfettsäuren enthielt. Während ich sonst bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Mohnölsäure aus 30*g* derselben 8*g* Oxyfettsäuren erhielt, bekam ich bei diesem Versuche nicht ganz ein Gramm dieser Säuren.

Dieser Versuch zeigt, dass bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren zu Oxyfettsäuren freies Alkali anwesend sein muss.

Ich glaube, dass selbst die geringe Ausbeute an Oxyfettsäuren, die ich bei dem soeben mitgetheilten Versuche erhielt, nur dadurch ermöglicht wurde, dass bei der Reduction des Kaliumpermanganat Alkali frei wird, welches einen Theil der gebildeten Oxyölsäure hydratisiren kann.

2. Bei Richtigkeit der Ansicht Wagner's wäre es das Nächstliegende, die Anlagerung von Hydroxylgruppen an die Stelle der

---

[1] Journal für praktische Chemie 1886, S. 300.

doppelten Bindung durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu bewirken.

Ich habe eine, wie bei dem 1. Versuche hergestellte Emulsion von 30*g* Mohnölsäure mit 300*cm*³ einer dreipercentigen Wasserstoffsuperoxydlösung geschüttelt, konnte aber nicht die geringste Menge an Oxyfettsäuren erhalten. Es resultirte ein Öl, welches die Jodzahl 116 hatte, also der Hauptsache nach aus unoxydirter Mohnölsäure bestand. Ich habe es nicht weiter untersucht.

Diese beiden Versuche beweisen zur Genüge, dass die Ansicht Wagner's mindestens für die ungesättigten Fettsäuren unrichtig ist und dass Saytzeff den Vorgang richtig erklärt.

Ich bin aber auch, was die Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Alkohole betrifft, der Ansicht, dass zuerst Oxydation und dann Hydratation stattfindet. Denn Wagner oxydirt ja eigentlich auch in alkalischen Lösungen. Sobald ein geringer Theil des dem Kohlenwasserstoffe zugesetzten Kaliumpermanganat oxydirend wirkt, wird eben auch Alkali frei, welches hydratisirend wirken kann. Wagner bezeugt auch selbst, dass die Lösungen beim Oxydiren alkalisch werden, denn er sagt: „Sobald die Manganhydroxyde sich abgesetzt hatten, wurde das in allen Fällen alkalische Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen."

Zum Schlusse dieser Abhandlung will ich noch ausführen, wie es mir gelungen ist, bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren bessere Ausbeuten an Oxyfettsäuren zu erzielen, als es bisher der Fall war.

Die Ausbeuten an Oxyfettsäuren bei den bisher angestellten Versuchen waren wohl deshalb so klein, weil ein grosser Theil der zuerst gebildeten Oxyfettsäuren zu niederen Fettsäuren: Azelaïnsäure, Buttersäure u. a. oxydirt wird. Um dieses zu verhindern, habe ich das Kaliumpermanganat nur ganz kurze Zeit einwirken lassen und jenen Theil desselben, der noch nicht oxydirend gewirkt hatte, habe ich mit schwefliger Säure reducirt. Durch die zugesetzte schweflige Säure wurde auch das bereits gebildete Manganhyperoxyd in Lösung gebracht.

Ich oxydirte unter den schon oft mitgetheilten Verhältnissen[1] 30*g* Mohnölsäure, liess aber, nachdem die gesammte Menge von Kaliumpermanganatlösung zugegeben worden war, das Gemisch nur 10 Minuten stehen und dann so viel schweflige Säure unter Umrühren zufliessen, bis die Flüssigkeit sauer geworden und alles Manganhyperoxyd in Lösung gegangen war. Die in Wasser schwer löslichen Oxydationsproducte der Mohnölsäure, die Dioxystearinsäure und Sativinsäure fielen heraus und wurden dann auf einem Filter gesammelt, und nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther gewaschen, wobei noch etwa 5*g* unoxydirte Mohnölsäure, welche mit heraus gefallen waren, in Lösung gingen. Das in Äther unlösliche Oxydationsproduct wog 20*g*, während ich bei früheren Versuchen nur 8*g* erhalten habe.

Der Versuch, die Anlagerung von Hydroxylgruppen an ungesättigte Fettsäuren durch Oxydation mit Kaliummanganat zu bewirken, gab qualitativ wohl dasselbe Resultat; die Ausbeute an Oxyfettsäuren war aber nicht besser als bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Selbstverständlich musste auf dieselbe Menge ungesättigter Säure mehr Kaliummanganat genommen werden; auf 30*g* nahm ich 90*g* desselben. Da aber das Arbeiten mit Kaliummanganat wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und leichten Zersetzbarkeit minder angenehm ist, als das Arbeiten mit Kaliumpermanganat, so werde ich mich auch in Zukunft dieses Oxydationsmittels bedienen.

---

[1] Diese Berichte. 1888, S. 198.

Über trocknende Ölsäuren

(VII. Abhandlung)

von

K. Hazura und **A. Grüssner.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

In der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren hat der eine von uns mitgetheilt, dass er bei der Oxydation der flüssigen Fettsäure des schwach trocknenden Ricinusöls eine Trioxystearinsäure erhalten hat. Da es sich aber als nothwendig herausstellte, zuerst die Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Mohnöls, Nussöls und Cottonöls zu Ende zu führen, wurden damals die Untersuchungen über das Ricinusöl sistirt und konnten erst jetzt wieder aufgenommen werden.

Die Resultate unserer Untersuchungen erlauben wir uns in dieser Abhandlung mitzutheilen.

Darstellung der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls.

Je 200 *g* Ricinusöl wurden mit einer Lösung von 50 *g* Ätzkali in $^1/_2$ *l* 50% Weingeist so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Wasser löste. Die erhaltene Kaliseife wurde in 4 *l* Wasser eingetragen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt. Das abfiltrirte Bleisalz wurde, nachdem es lufttrocken geworden war, mit Äther extrahirt, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, vom Bleisulfat abfiltrirt und mit Wasser so lange ausgeschüttelt, bis die Waschwässer nur mehr schwach

sauer reagirten. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die flüssige Fettsäure des Ricinusöls als dickflüssiges Öl.

Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde unter den in der VI. Abhandlung[1] angegebenen Verhältnissen durchgeführt. Das aus dem alkalischen Filtrat von Manganhyperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Oxydationsproduct A+B wurde abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Es wurde in der Ausbeute von 65 *g* aus 100 *g* Ricinusölsäure erhalten.

Um zu entscheiden, ob dasselbe ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge zweier oder mehrerer Oxyfettsäuren sei, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Je 60 *g* des Oxydationsproductes wurden zuerst mit $2^1/_2$, dann noch mit $1^1/_2$ *l* kalten Äthers extrahirt, wobei 18 *g* ungelöst blieben. Diesen in Äther unlöslichen Antheil wollen wir A, die in den beiden ätherischen Auszügen enthaltenen Antheile wollen wir B_I und B_{II} nennen.

A wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann, nachdem er lufttrocken geworden, den Schmelzpunkt 139—141° C. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden jede für sich bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand wieder aus Alkohol umkrystallisirt. Die beiden so erhaltenen Krystallisationen schmolzen bei 140—142° C.

A ist also ein einheitliches Product.

Die ätherische Lösung von B_I hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein halbfestes, gelblich gefärbtes Product, welches allem Anscheine nach noch unoxydirte Ricinusölsäure enthielt. Dasselbe wurde zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und in das Barytsalz verwandelt, welches nun mit Wasser ausgekocht wurde.

Der in Wasser unlösliche Antheil des Barytsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure aus

---

[1] Diese Berichte, 1888, S. 198.

Weingeist umkrystallisirt. Die so erhaltene Krystallisation schmolz, nachdem sie lufttrocken geworden war, bei 118—119° C. Sie löste sich aber bei der Extraction mit einem Liter Äther bis auf einen sehr geringen, bei 140—142° C. schmelzenden Rückstand auf. Der in Äther lösliche Antheil dieser Krystallisation schmolz bei 110—111° C.

Der in Wasser lösliche Antheil des Barytsalzes von B_I gab nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure eine Säure, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 110—111° C. lag.

Die ätherische Lösung von B_{II} hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein rein weisses Product, welches bei 110—111° C. schmolz.

Aus dem soeben Mitgetheilten ist zu ersehen, dass das Oxydationsproduct A+B kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier Säuren ist. Die eine, bei 140—142° C. schmelzende ist in Äther fast unlöslich, während die andere, bei 110—111° C. schmelzende Säure sich in Äther ziemlich leicht löst. Um eine Trennung beider zu bewirken, genügt es nach unseren Erfahrungen, 60 *g* des Säuregemisches mit vier Litern kalten Äthers zu digeriren.

Untersuchung der bei 140—142° C. schmelzenden Säure.

Sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, Äther und kaltem Alkohol; ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. In Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Chloroform ist sie unlöslich.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in mikroskopisch kleinen Nadeln, welche beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 120° C. nicht an Gewicht verlieren, also kein Krystallwasser enthalten.

Bei der Analyse gab die lufttrockene Säure folgende Zahlen:

I. 0·2550 *g* Substanz gaben 0·6074 *g* Kohlensäure und 0·2491 *g* Wasser.

II. 0·2916 *g* Substanz gaben 0·6892 *g* Kohlensäure und 0·2792 *g* Wasser.

III. 0·2710 *g* Substanz gaben 0·6440 *g* Kohlensäure und 0·2632 *g* Wasser.

	In 100 Theilen:		
	I	II	III
C.....	64·96	64·46	64·81
H	10·85	10·64	10·79.

Die Säurezahl wurde zu 170·7 gefunden und daraus unter der Voraussetzung, dass eine einbasische Fettsäure vorliegt, das Moleculargewicht 328·1 berechnet.

Da nun die empirische Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Ricinusöls zu $C_{18}H_{34}O_3$ angenommen wird, so war bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Trioxyfettsäure mit dem Kern C_{18} zu erwarten. Thatsächlich stimmen die gefundenen Zahlenwerthe mit den für die Säure $C_{18}H_{36}O_5$ berechneten überein.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_5$
C.....	64·74	65·06
H.....	10·76	10·84.

Die Bestimmung der alkoholischen Hydroxylgruppen wurde nach der Methode von Benedikt[1] und Ulzer vorgenommen.

Die acetylirte Säure bildet einen farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Äther löslichen Syrup. Ihre Säurezahl wurde zu 112·3, ihre Verseifungszahl zu 483·3 gefunden. Da das Verhältniss beider rund 1:4 ist, so enthält die bei 140—142° C. schmelzende Säure neben einer Carboxylgruppe drei alkoholische Hydroxylgruppen.

Um zu entscheiden, welcher gesättigten Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$ sie entstammt, wurde sie mit nascirendem Jodwasserstoff reducirt. Abgesehen davon, dass wir auf 10 *g* der Säure 80 *g* Jod verwendeten, wurde die Operation in der, bei der Reduction der Sativinsäure[2] geschilderten Weise durchgeführt. Es resultirte eine

[1] Diese Berichte, 1887, S. 42.

[2] Diese Berichte, 1888, S. 188.

Säure, welche bei 69—70° C. schmolz, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Stearinsäure zeigte und bei der Analyse folgende Zahlenwerthe gab:

0·2412*g* Substanz gaben 0·6668*g* Kohlensäure und 0·2658*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C	75·39	76·05
H	12·24	12·68.

Diese Zahlenwerthe stimmen genügend mit den für $C_{18}H_{36}O_2$ berechneten überein. Die analysirte Säure enthält wohl noch geringe Mengen von Oxyfettsäuren, daher die etwas niedrigen Zahlen.

Die bei 140—142° C. schmelzende Säure ist demnach als eine Trioxystearinsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$ aufzufassen.

Salze der Trioxystearinsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden durch Absättigen der weingeistigen Lösungen der Trioxystearinsäure mit dem entsprechenden Alkali, Eindampfen zur Trockene und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten.

Das Kalisalz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus demselben in mikroskopisch kleinen Nadeln. Das lufttrockene Salz verlor beim Trocknen bei 100° C. als auch 120° C. nichts an Gewicht, ist daher krystallwasserfrei. Bei der Analyse gab es folgende Zahlenwerthe.

0·4548*g* Substanz gaben 0·1049*g* schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_5K$
K	10·35	10·54.

Das Natronsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus mit einem halben Molekül Wasser in mikroskopisch kleinen Nadeln. Beim Trocknen bei 120° C. verloren

0·27064*g* Substanz 0·0638*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_5.Na+\frac{1}{2}aq$
H_2O	2·35	2·47

Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind in Wasser entweder schwer löslich oder vollkommen unlöslich. Sie werden durch Fällung von Lösungen der Alkalisalze mit einem löslichen neutralen Salze des entsprechenden Metalles erhalten.

Untersuchung der bei 110—111° C. schmelzenden Säure.

Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Säure gab, nachdem sie über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

I. 0·2831*g* Substanz gaben 0·6712*g* Kohlensäure und 0·2748*g* Wasser.
II. 0·2940*g* Substanz gaben 0·7013*g* Kohlensäure und 0·2856*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	64·65	65·05
H	10·78	10·79.

Die Säurezahl wurde zu 169·5 gefunden und daraus, unter der Voraussetzung, dass eine Dicarbonsäure vorliegt, das Moleculargewicht 660·8 berechnet. Da nun die Ricinusölsäure selbst das Moleculargewicht 298 hat, und ferner die Säurezahl, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der bei 110—111° C. schmelzenden Säure mit den für eine Trioxystearinsäure berechneten Werthen übereinstimmen, so müssen wir annehmen, dass in dieser Säure eine Isomere der bei 140—142° C. schmelzenden Trioxystearinsäure vorliegt. Diese Annahme wurde durch die Untersuchung der acetylirten Säure und die Ergebnisse der Reduction mit Jodwasserstoff bestätigt.

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylsäure hatte dieselben physikalischen Eigenschaften, wie die Acetyltrioxystearinsäure. Ihre Säurezahl wurde zu 114·6, ihre Verseifungszahl zu 483·0 gefunden. Da nun das Verhältniss beider Zahlen rund 1:4 ist, so müssen wir in der bei 110—111° C. schmelzenden Säure neben einer Carboxylgruppe drei alkoholische Hydroxylgruppen annehmen.

Claus[1] hat bei der Behandlung der Ricinusölsäure mit Jodwasserstoff Stearinsäure erhalten. Dieselbe Säure erhielten wir auch durch Reduction der bei 140—142° C. schmelzenden Trioxystearinsäure.

Es war daher nicht unmöglich, dass bei der Reduction der bei 110—111° C. schmelzenden Säure eine der Stearinsäure isomere Fettsäure entstehen werde.

Die Reduction, welche ebenso wie jene der Trioxystearinsäure durchgeführt wurde, ergab jedoch eine bei 68—69° C. schmelzende Säure, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlenwerthe gab:

0·25195*g* Substanz gaben 0·7016*g* Kohlensäure und 0·2837*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechne für $C_{18}H_{36}O_2$
C	75·95	76·05
H	12·51	12·68.

Da auch die übrigen physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Reductionsproductes mit jenen der Stearinsäure übereinstimmten, so unterliegt die Identität desselben mit der Stearinsäure keinem Zweifel.

Zufolge der erhaltenen Resultate ist also die bei 110—111°C. schmelzende Säure mit der bei 140—142° C. schmelzenden Trioxystearinsäure isomer und wir wollen sie Isotrioxystearinsäure nennen.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 9, S. 1917.

Wodurch die Isomerie dieser beiden Säuren bedingt wird, können wir vorläufig nicht entscheiden. Da aber beide Säuren sich zu Stearinsäure reduciren lassen, so ist wohl anzunehmen, dass die Anordnung der Kohlenstoffkette in ihren Molekülen dieselbe ist. Die Ursache der Isomerie kann daher nur durch die verschiedene Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppen gegen die Carboxylgruppe bedingt sein.

Die Isotrioxystearinsäure schmilzt bei 110—111° C., ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Aus Wasser krystallisirt sie in mikroskopisch kleinen Nadeln.

Salze der Isotrioxystearinsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden ebenso dargestellt, wie jene der Trioxystearinsäure. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nadeln. Das Natronsalz ist zum Unterschiede von jenem der Trioxystearinsäure auch sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus demselben mit einem Molekül Krystallwasser in mikroskopisch kleinen, rhombischen Prismen. Die Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und werden ebenso erhalten, wie jene der Trioxystearinsäure.

Das von der Schwefelsäurefällung A+B erhaltene Filtrat wurde mit Ätzkali neutralisirt und je $2\,l$ desselben auf $200\,cm^3$ eingedampft. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine feste Säure heraus, welche sich durch Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit entziehen liess. Dieselbe ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 107° C. schmolzen. Ihre Säurezahl wurde zu 597·5 gefunden und daraus unter der Voraussetzung, dass eine zweibasische Fettsäure vorliegt, das Molekulargewicht zu 187·5 berechnet.

Diese Bestimmungen genügen, um zu erweisen, dass die erhaltene Säure mit Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ identisch ist.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls entstehen die bei 140—142° C. schmelzende Trioxystearinsäure und die bei 110—111° C. schmelzende Isotrioxystearinsäure, und zwar auf einen Theil der ersteren zwei Theile der letzteren. Ferner entsteht neben anderen niederen Fettsäuren auch Azelaïnsäure.

2. Daraus folgt bei Zugrundelegung der Regel[1] für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat, dass die flüssige Fettsäure des Ricinusöls kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier isomerer Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ ist, von welchen die eine zur Bildung von Trioxystearinsäure, die zweite zur Bildung von Isotrioxystearinsäure Anlass gibt. Erstere wollen wir Ricinolsäure, letztere Ricinisolsäure nennen. Das Mengenverhältniss der beiden Säuren ist mit Rücksicht auf die erhaltenen Mengen der beiden Oxyfettsäuren 1 : 2 anzunehmen.

3. Da bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls keine Dioxystearinsäure erhalten wurde, so ist das Vorkommen von Oleïn im Ricinusöl ausgeschlossen. Es ist von den bis jetzt untersuchten trocknenden Ölen das einzige, in welchem dieses Glycerid nicht vorkommt.

Die Ursache der Isomerie der Ricinolsäure und Ricinisolsäure kann bedingt sein durch die verschiedene Lage der doppelten Bindung gegenüber der Carboxylgruppe oder durch die verschiedene Lage der alkoholischen Hydroxylgruppe gegenüber der Carboxylgruppe bei derselben Lage der doppelten Bindung, oder es können beide Ursachen die Isomerie bedingen.

Die flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls waren schon öfter Gegenstand chemischer Forschung, und es sind aus ihnen eine Reihe von Umsetzungs- und Zersetzungsproducten dargestellt worden.

---

[1] Diese Berichte, 1887, S. 269.

Da nun die Annahme, dass die Ricinusölsäure ein einheitlicher Körper sei, aufgegeben werden muss, so wird es wohl nothwendig sein, zu untersuchen, welcher der beiden Säuren die einzelnen beschriebenen Producte entstammen. Vor Allem wäre zu entscheiden, ob beide Säuren die Elaïdinreaction[1] geben und welche von ihnen bei der Destillation im luftverdünnten Raume die Undecylensäure[2] gibt. Versuche, welche sich mit der Lösung dieser Fragen beschäften, s ind bereits im Gange.

Auch erlauben wir uns zum Schlusse zu bemerken, dass wir uns das Studium der beiden Trioxystearinsäuren vorbehalten.

---

[1] Playfair, Annalen d. Chemie, Bd. 60, S. 322.

[2] Krafft, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 10, S. 2035.

Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen

von

Prof. **Richard Přibram.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

In einer Mittheilung der Resultate meiner Untersuchungen über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers [1] habe ich darauf hingewiesen, dass die Änderung der Rotation der Glycose durch inactive Moleküle, welche sich sowohl im Sinne einer Erhöhung, als einer Verminderung der Drehung äussern kann, auf die Bildung, beziehungsweise den Zerfall von Krystallmolekülen in der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Diese Erklärung scheint jedoch, wie ich bereits erwähnte, nur bei dem Traubenzucker und vielleicht noch bei jenen Substanzen zulässig zu sein, welche wie der Traubenzucker Birotation zeigen. Versuche mit anderen activen Substanzen deuten darauf hin, dass bei diesen die Rotationsänderung durch andere Ursachen bedingt sein dürfte.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Drehungsvermögen der Weinsäure durch verschiedene inactive Substanzen verändert wird, machen dieselbe für einschlägige Untersuchungen besonders geeignet und dieses ist der Grund, warum ich vor Allem

---

[1] Přibram, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. XCVII, Abth. II. b. April 1888.

der Weinsäure meine Aufmerksamkeit zuwandte und zu erforschen suchte, ob zwischen deren Rotationsänderung und den dieselbe hervorrufenden inactiven Substanzen irgend welche gesetzmässige Beziehungen sich auffinden lassen und eventuell ob dieselben eine Erklärung des ganzen Vorganges ermöglichen.

Im Folgenden möchte ich zunächst über einige Versuche berichten, welche ich von Herrn Wender in meinem Laboratorium mit Aceton, sowie mit verschiedenen Alkoholen, Säuren und Estern durchführen liess. Der zu den Versuchen verwendete Apparat war derselbe, welchen ich bereits bei meinen Untersuchungen über den Traubenzucker benützt habe, nämlich ein mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat, dessen Theilkreis 0·01° und dessen Nonius 0·001° ablesen liess.

Die Versuchstemperatur war in allen Fällen 20° C. Die Länge des Flüssigkeitsrohres betrug 2 *dm.* Die Versuche beziehen sich auf Natriumlicht. Druck auf die Verschlussplatten des Polarisationsrohres wurde selbstverständlich sorgfältig vermieden.

Bezüglich aller übrigen Details verweise ich, um überflüssige Wiederholungen zu vermeiden, auf meine bereits erwähnte Abhandlung und bemerke nur noch, dass die Herstellung der Lösungen in derselben Weise erfolgte, wie ich dies für den Traubenzucker angegeben habe, dass also für jede Versuchsreihe stets dieselbe Weinsäuremenge in Anwendung kam, während das Verhältniss der vorhandenen inactiven Substanzen wechselte.

Als Beispiel der bei der Feststellung der Drehungswinkel erreichten Genauigkeit theile ich in Nachstehendem eine Beobachtungsreihe vollständig mit:

Leeres Rohr				Gefülltes Rohr				Erhaltener Drehungswinkel
Halbkreis I		Halbkreis II		Halbkreis I		Halbkreis II		
Scala *A*	Scala *B*	Scala *A*	Scala *B*	Scala *A*	Scala *B*	Scala *A*	Scala *B*	
5·050	5·025	5·035	5·015	2·375	2·395	2·385	2·365	2·6512
5·045	5·020	5·000	4·985	2·355	2·375	2·365	2·345	2·6525
5·020	4·995	5·045	5·020	2·335	2·350	2·375	2·355	2·6662
5·025	5·000	5·015	4·990	2·360	2·385	2·365	2·345	2·6437
5·025	5·000	5·000	4·985	2·355	2·375	2·380	2·360	2·6350
5.045	5·020	5·020	4·995	2·350	2·370	2·365	2·345	2·6625
Mittel 5·035	5·010	5·019	4·998	2·355	2·375	2·372	2·352	2·6518
Mittel 5·0225		5·0087		2·3650		2·3625		

Somit ergibt sich für den Ablenkungswinkel in:

Halbkreis I	Halbkreis II
$\alpha_D = 2{\cdot}6575$	$2{\cdot}6462$

Also im Mittel $\alpha_D = 2{\cdot}6518$

Ferner berechnet sich:

1. Der mittlere Fehler einer Bestimmung..... = $\pm 0 \cdot 0074$
2. Der mittlere Fehler des Resultates..... = $\pm 0 \cdot 0034$
3. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung = $\pm 0 \cdot 00495$
4. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates ... = $\pm 0 \cdot 00229$

Die zu den Versuchen benützten Präparate sind zumeist dieselben, welche ich bei meinen Untersuchungen über die specifische Zähigkeit in Anwendung gezogen habe und deren Darstellung und Reinigung seinerzeit ausführlicher beschrieben worden ist.[1] Einige neu hinzugekommene Substanzen stammen aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Sie wurden vor der Verwendung auf ihre Reinheit geprüft und rein befunden.

I. Versuche mit Aceton.

Aceton, welches bekanntlich erhebliche Mengen von Weinsäure aufnimmt, vermag, wie bereits Landolt[2] gefunden hat, die Drehung der Weinsäure bedeutend herabzudrücken. Bei Anwendung einer mit Hilfe von schwach wasserhaltigem Aceton dargestellten Lösung, welche $21 \cdot 5\%$ Weinsäure enthielt, erhielt Landolt im 2 *dm* Rohre die Drehung $+0 \cdot 51$ bei der Temperatur 20°. „Als vollständig entwässertes Aceton angewandt wurde, sank der Ablenkungswinkel bei einer Lösung mit $18 \cdot 4\%$ Weinsäure auf $+0 \cdot 26°$. Dieser Werth erhöhte sich sofort wieder auf $+0 \cdot 5°$, wenn nur ein Tropfen und auf $+1 \cdot 4°$, als mehrere Tropfen Wasser zugesetzt wurden. Unter Benützung eines Gemenges von wasserfreiem Aceton und Äther gelang es Landolt, eine links drehende Weinsäurelösung herzustellen. Dieselbe enthielt $8 \cdot 37\%$ Säure und gab im Laurent'schen Polarisationsapparate bei der Temperatur 20° eine Ablenkung von $-0 \cdot 16$ für 2 *dm*."

Die nachfolgend angeführten Versuche sind mit Weinsäurelösungen von drei verschiedenen Concentrationen und für jede

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. LXXVIII, II. Abth. (1878), ib. LXXX., II. Abth. (1879), ib. LXXXIV., II. Abth. (1881).

[2] Landolt, Berichte der d. chem. Gesellsch. XIII, 2332.

Reihe von wechselndem Gehalt an Aceton und Wasser angestellt. Das Aceton war aus der Natriumbisulfitverbindung gewonnen und vollkommen rein.

Erste Reihe.

1·9464 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit	100 *cm*³ Lösung enthalten Weinsäure = *c*	100 *cm*³ Lösung enthalten Aceton in *cm*³	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für $l = 2\ dm$	$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l.c}$
20 *cm*³ Weinsäurelösung	+20 *cm*³ Wasser	4·8662	0	1·402	14·405
20 „ „	+ 4 *cm*³ Aceton +16 „ „	„	10	1·246	12·803
20 „ „	+ 8 „ „ +12 „ „	„	20	1·090	11·200
20 „ „	+12 „ „ + 8 „ „	„	30	0·972	9·987
20 „ „	+16 „ „ + 4 „ „	„	40	0·800	8·220
20 „ „	+20 „ „ + 0 „ „	„	50	0·634	6·514
16 „ „	+24 „ „ + 0 „ „	„	60	0·543	5·579
10 „ „	+30 „ „ + 0 „ „	„	75	0·357	3·668

Wie man sieht, nimmt die Drehung mit steigendem Procentgehalt an Aceton erheblich ab. Bezeichnet α_D den direct abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und x den Procentgehalt an Aceton, so lässt sich die durch letzteres bewirkte Verminderung der Rotation durch folgende Formel ausdrücken:

$$\alpha_D = 1{\cdot}402 - 0{\cdot}0145\,x$$

Zweite Reihe.

3·7556 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure $= c$	Procentgehalt an Aceton	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für $l = 2\,dm$	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\,\alpha}{l.c}$
20 *cm*³ Weinsäurelösung	+20 *cm*³ Wasser	9·389	0	2·582	13·757
20 „ „	+ 2 *cm*³ Aceton +18 „ „	„	5	2·483	13·229
20 „ „	+ 4 „ „ +16 „ „	„	10	2·310	12·308
20 „ „	+ 8 „ „ +12 „ „	„	20	2·052	10·933
20 „ „	+12 „ „ + 8 „ „	„	30	1·806	9·628
20 „ „	+20 „ „ + 0 „ „	„	50	1·176	6·266

Die Zahlen führen hier zu der Formel:

$$\alpha_D = 2{\cdot}582 - 0{\cdot}027\,x.$$

Dritte Reihe.

	Procentgehalt an Weinsäure $= c$	Procentgehalt an Aceton	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für $l = 2\,dm$	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\,\alpha}{c.l}$
20 *cm*³ Weinsäurelösung +20 *cm*³ Wasser	18·786	0	4·674	12·440
20 „ „ + 4 *cm*³ Aceton +16 „ „	„	10	4·154	11·056
20 „ „ + 8 „ „ +12 „ „	„	20	3·749	9·978
20 „ „ +12 „ „ + 8 „ „	„	30	3·210	8·544
20 „ „ +16 „ „ + 4 „ „	„	40	2·799	7·450
20 „ „ +20 „ „ + 0 „ „	„	50	2·208	5·877

Die erhaltenen Werthe führen zu der Formel:

$$\alpha_D = 4{\cdot}674 - 0{\cdot}0483\,x.$$

Berechnet man mit Hilfe dieser drei Formeln die Werthe für α_D, so ergeben sich für die beobachteten und die berechneten Drehungswinkel in den drei verschiedenen Versuchsreihen folgende Differenzen:

Erste Reihe.

$c = 4{\cdot}8662\,g$ Weinsäure.

Procente an Aceton	α_D^{20} beobachtet	α_D^{20} berechnet	Differenz
0	1·402	1·402	0
10	1·246	1·257	—0·011
20	1·090	1·112	—0·022
30	0·972	0·967	+0·005
40	0·800	0·822	—0·022
50	0·634	0·677	—0·043
60	0·543	0·532	+0·011
75	0·357	0·315	+0·042

Zweite Reihe.

$c = 9{\cdot}389\,g$ Weinsäure.

Procente an Aceton	α_D^{20} beobachtet	α_D^{20} berechnet	Differenz
0	2·582	2·582	0
5	2·483	2·447	+0·036
10	2·310	2·312	—0·002
20	2·052	2·042	+0·010
30	1·806	1·772	+0·024
50	1·176	1·232	—0·056

Dritte Reihe.

$c = 18{\cdot}786\,g$ Weinsäure.

Procente an Aceton	α_D^{20} beobachtet	α_D^{20} berechnet	Differenz
0	4·674	4·674	0
10	4·154	4·191	—0·037
20	3·749	3·708	+0·041
30	3·210	3·225	—0·015
40	2·799	2·742	+0·057
50	2·208	2·259	—0·051

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine im Hinblick auf die oben angegebene Empfindlichkeit des benützten Instrumentes befriedigende und man wird somit in der Lage sein, durch Umkehrung der Formel einen Schluss auf den Procentgehalt an Aceton aus dem beobachteten Drehungswinkel zu ziehen.

Bei einem Versuch, bei welchem die Weinsäure in reinem vollkommen wasserfreiem Aceton gelöst wurde, gelang es, die Drehung derselben so gut wie vollständig aufzuheben. Die erhaltenen Drehungswinkel waren:

Für eine Lösung von 5 *g* Weinsäure in 100 cm^3 Wasser . . 1·402°
„ „ „ „ 5 *g* „ „ 100 cm^3 Aceton . . 0·009°

II. Versuche mit Alkoholen.

Nach Biot[1] büsst die Weinsäure, wenn sie in Alkohol oder Holzgeist gelöst wird, ihr Drehungsvermögen fast vollständig ein. Bei Wiederholung dieser Versuche mit Methylalkohol erhielt Landolt[2] folgende Ablenkungen für den Strahl *D*.

Weinsäure in 100 cm^3 Lösung	α_D für 2·2 *dm*
I 15·4	+0·47
II 7·7	+0·37

[1] Biot, Mém. de l'Acad. XV 240 (1838).
[2] Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII 2332.

Beim Stehen nahm der Drehungswinkel zu, wie Landolt erwähnt, infolge von sich bildendem Ester, welcher stärker activ ist als die freie Säure.

Die nachfolgend angeführten Versuche erstrecken sich auf Lösungen, welche 10 % Weinsäure und wechselnde Mengen von Wasser und verschiedenen Alkoholen enthielten.

1. Methylalkohol.

4 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure $= c$	Procentgehalt an CH_4O	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für $l = 2\ dm$
20 cm^3 Weinsäurelösung	$+20\ cm^3$ Wasser	10	0	2·624
20 „ „	+ 4 cm^3 CH_4O +16 „ „	„	10	2·540
20 „ „	+ 8 „ +12 „ „	„	20	2·431
20 „ „	+12 „ + 8 „ „	„	30	2·320
20 „ „	+16 „ + 4 „ „	„	40	2·133
20 „ „	+20 „ + 0 „ „	„	50	1·971

2. Äthylalkohol.

4 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure $= c$	Procentgehalt an C_2H_6O	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für $l = 2\ dm$
20 cm^3 Weinsäurelösung	$+20\ cm^3$ Wasser	10	0	2·624
20 „ „	+ 4 cm^3 C_2H_6O +16 „ „	„	10	2·452
20 „ „	+ 8 „ „ +12 „ „	„	20	2·303
20 „ „	+12 „ „ + 8 „ „	„	30	2·063
20 „ „	+16 „ „ + 4 „ „	„	40	1·742
20 „ „	+20 „ „ + 0 „ „	„	50	1·471

3. *n*-Propylalkohol.

4 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure = *c*	Procentgehalt an Aceton	Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für $l = 2\ dm$
20 cm^3 Weinsäurelösung	+20 cm^3 Wasser	10	0	2·624
20 „ „	+ 4 cm^3 C_3H_8O +16 „ „	„	10	2·379
20 „ „	+ 8 „ „ +12 „ „	„	20	2·020
20 „ „	+12 „ „ + 8 „ „	„	30	1·687
20 „ „	+16 „ „ + 4 „ „	„	40	1·306
20 „ „	+20 „ „ + 0 „ „	„	50	0·955

Aus den vorliegenden Beobachtungsresultaten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate für die drei Alkohole folgende Formeln berechnet, und zwar:

für Methylalkohol . $\alpha_D = 2{\cdot}624 - 0{\cdot}007122x - 0{\cdot}0001114x^2$
„ Äthylalkohol . . $\alpha_D = 2{\cdot}624 - 0{\cdot}014096x - 0{\cdot}0001772x^2$
„ *n*-Propylalkohol $\alpha_D = 2{\cdot}624 - 0{\cdot}024296x - 0{\cdot}0002052x^2$

Mit Hilfe dieser Formeln lässt sich der Percentgehalt an Alkohol aus dem direct beobachteten Drehungswinkel berechnen. Während die beobachteten Drehungswinkel für die verschiedenen Concentrationen bei Aceton in eine gerade Linie fallen, erhält man durch Einzeichnung derselben in ein Coordinatennetz unter Berücksichtigung des Procentgehaltes bei den Alkoholen eine gekrümmte Linie. Die Formeln gelten also hier selbstverständlich nur innerhalb der beobachteten Concentrationen und mögen nur als Beispiele dienen, dass eine Berechnung des Procentgehaltes aus dem Drehungswinkel überhaupt möglich ist.

Procentgehalt an Alkohol	Methylalkohol $\alpha_D = 2{\cdot}624 - 0{\cdot}007122x - 0{\cdot}0001194x^2$			Äthylalkohol $\alpha_D = 2{\cdot}624 - 0{\cdot}014096x - 0{\cdot}0001772x^2$			*n*-Propylalkohol $\alpha_D = 2{\cdot}624 - 0{\cdot}024296x - 0{\cdot}0002052x^2$		
	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz
0	2·624	2·624	0	2·624	2·624	0	2·624	2·624	0
10	2·540	2·540	0	2 452	2·465	—0·013	2·379	2·354	+0·025
20	2·431	2·433	+0·002	2·303	2·271	+0·032	2·020	2·042	—0·022
30	2·320	2·303	—0·017	2·063	2·042	+0·021	1·687	1·690	—0·003
40	2·133	2·148	+0·015	1·742	1·776	—0·034	1·306	1·297	+0·009
50	1·971	1·968	—0·003	1·471	1·467	—0·005	0·955	0·986	—0 031

Wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, erhält man durch Berechnung von α_D aus der Formel Werthe, welche mit den beobachteten in recht befriedigender Weise übereinstimmen.

Der Einfluss der Alkohole, welcher sich in einer Verminderung der Rotation ausprägt, wird um so erheblicher, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Alkohols ist. Dies wird ersichtlich, wenn man Lösungen vergleicht, welche bei gleichem Weinsäuregehalt, gleiche Mengen verschiedener Alkohole enthalten. In der nachfolgenden Tabelle sind die Alkohole nach dem Moleculargewicht geordnet. Die einzelnen Lösungen enthielten 9·955% Weinsäure und 50% des Alkohols und wurden so hergestellt, dass von einer wässerigen Weinsäurelösung, welche in 100 Theilen 19·870 *g* Weinsäure enthielt, 50 cm^3 mit 50 cm^3 des betreffenden Alkohols versetzt wurden.

	Molecular-gewicht	Weinsäure in 100 cm^3 Lösung in Gramm	Alkohol in 400 cm^3 Lösung Cubikctm.	α_D^{20}	$[\alpha_D^{20}]$ für $l=2\,dm$
Methylalkohol ...	32	9·935	50	1·986	9·994
Äthylalkohol	46	9·935	50	1·426	7·176
Allylalkohol	58	9·935	50	1·237	6·225
Propylalkohol ...	60	9·935	50	1·006	5·060
Isopropylalkohol .	60	9·935	50	1·010	5·083

In die Tabelle ist auch Allylalkohol und Isopropylalkohol aufgenommen. Die durch den ersteren bedingte Verminderung der Rotation der Weinsäure ist geringer, als die durch den Propylalkohol verursachte.

Während sich nun die Grösse des Moleculargewichtes in unverkennbarer Weise geltend macht, wofür später noch weitere Beweise erbracht werden sollen, scheint die Form des Moleküls nicht von Einfluss zu sein, denn der beobachtete Drehungswinkel zeigt bei Gegenwart von Propylalkohol und Isopropylalkohol keine über die unvermeidlichen Beobachtungsfehler hinausgehende Differenz. Indess müssen in dieser Richtung noch mehr Versuche vorliegen, ehe man ein bestimmtes Urtheil fällen kann.

Wegen der Schwerlöslichkeit der höheren Alkohole war es nicht möglich, die Beobachtungen für wasserhaltende Lösungen weiter auszudehnen. Ich habe deshalb unter Zugrundelegung einer Lösung von Weinsäure in Äthylalkohol die Versuche durch Anwendung von Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol und Octylalkohol ergänzt. Letzteres Präparat stammt aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

	Molecular-Gewicht	100 cm^3 der Lösung enthalten Weins. $= c$	Alkohol in 100 cm^3 Lösung in Cubikctm.	α_D^{20}
Isobutylalkohol	74	5	50	+0·229
Trimethylcarbinol	74	5	50	+0·261
Octylalkohol	130	5	50	—0·072

Die durch Butylalkohol bewirkte Verminderung der Rotation der Weinsäure ist hier bedeutender als sie voraussichtlich in wässeriger Lösung wäre, da sich derselben hier die Wirkung des gleichzeitig vorhandenen Äthylalkohols addirt. Beim Vergleich mit Octylalkohol sieht man aber wieder deutlich den Einfluss des Moleculargewichtes und dieses macht sich hier so sehr geltend, dass die ursprünglich rechts drehende Weinsäurelösung bei Substitution von Octyl- für Butylalkohol linksdrehend wird. Eine Lösung von Weinsäure im wasserfreien Äthylalkohol, welche in 100 Theilen 9·788 *g* Weinsäure enthielt, ergab den Drehungswinkel $\alpha_{20}^{D} = +0{\cdot}824$ für $l = 2$ *dm*.

Bemerkenswerth ist, dass die beiden isomeren Alkohole (Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol) in ihrer Wirkung keinen nennenswerthen Unterschied zeigen, was in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Propyl- und Isopropylalkohols steht.

Die bezüglich isomerer Verbindungen früher ausgesprochene Vermuthung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Noch möchte ich erwähnen, dass auch Ester eine sehr erhebliche Verminderung der Drehung herbeiführen. Durch Äthylacetat wird die Rotation einer alkoholischen Weinsäurelösung nahezu vollständig aufgehoben; in Acetonlösung wird die Weinsäure durch Äthyl- und Butylacetat links drehend:

	α_{20}^{D} für $l = 2$ *dm*
Eine Lösung von 5 *g* Weinsäure in einem Gemisch von 50 cm^3 Aceton und 50 cm^3 Wasser ergab	+0·634
Eine Lösung von 5 *g* Weinsäure in einem Gemisch von 50 cm^2 Aceton und 50 cm^3 Äthylacetat	—0·139
und in einem Gemisch von 50 cm^3 Aceton und 50 cm^3 Butylacetat	—0·168

III. Versuche mit Säuren.

Die Rechtsdrehung der Weinsäure wird, wie bereits Biot[1] beobachtet hat, durch Zufügung anderer Säuren vermindert. Von

[1] Biot l. c. XVI. 229.

organischen Säuren ist in dieser Beziehung meines Wissens nur Essigsäure untersucht worden. Landolt[1] macht hierüber folgende Angaben:

Zwei Lösungen von Weinsäure in Eisessig von 99·3% ergaben bei der Temperatur 20° nachstehende Resultate:

	Procente	Moleküle		Wässerige Lösung von Weinsäure
I. Weinsäure	9·42	1	$[\alpha]_D = +7{\cdot}02°$	$[\alpha]_D = +13{\cdot}72$
Essigsäure	90·58	24		
II. Weinsäure	2·16	1	$[\alpha]_D = +3{\cdot}94$	$[\alpha]_D = +14{\cdot}70$
Essigsäure	97·84	113		

Eine Umkehrung der Drehungsrichtung wurde durch Säuren nicht herbeigeführt. In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate einer Reihe von Untersuchungen, die sich auf Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erstrecken, angegeben, deren Verhalten wässerigen Weinsäurelösungen gegenüber geprüft wurde.

1. Ameisensäure.

3·974 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit		Procentgehalt an Weinsäure = *c*	Procentgehalt an CO_2H_2	
20 *cm*³ Weinsäurelösung		+20 *cm*³ Wasser	9·935	0	2·597
20 „ „	+ 4 *cm*³ CO_2H_2	+16 „ „	„	10	2·347
20 „ „	+ 8 „ „	+12 „ „	„	20	2·115
20 „ „	+12 „ „	+ 8 „ „	„	30	1·907
20 „ „	+16 „ „	+ 4 „ „	„	40	1·651
20 „ „	+20 „ „	+ 0 „ „	„	50	1·461

[1] Landolt l. c. XIII. 2334.

Aus den für α_D gefundenen Zahlen erhält man unter Zugrundelegung der verschiedenen Mengen angewandter Ameisensäure die Formel:

$$\alpha_D = 2 \cdot 597 - 0 \cdot 02132\, x,$$

wobei x den Procentgehalt an Ameisensäure bedeutet.

Die aus dieser Formel berechneten Werthe für α_D stimmen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in befriedigender Weise überein.

α_D Beobachtet	α_D Berechnet	Differenz
2·597	2·597	0
2·347	2·366	—0·019
2·115	2·135	—0·020
1·907	1·904	+0·003
1·651	1·673	—0·022
1·461	1·442	+0·019

2. Essigsäure.

3·974 *g* Weinsäure in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure $= c$	Procentgehalt an $C_2H_4O_2$	α_D
20 *cm*³ Weinsäurelösung	$+20c$ *m*³ Wasser	9·935	0	2·597
20 „ „	+ 4 *cm*³ $C_2H_4O_2$ +16 „ „	„	10	2·308
20 „ „	+ 8 „ „ +12 „ „	„	20	2·104
20 „ „	+12 „ „ + 8 „ „	„	30	1·773
16 „ „	+20 „ „ + 0 „ „	„	50	1·298
	+24 „ „ + 0 „ „	„	60	1·029

Die Resultate der Beobachtungen führen zu der Formel

$$\alpha_D = 2 \cdot 597 - 0 \cdot 0254\, x$$

und die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist auch hier eine sehr gute, wie aus nachfolgendem Vergleich ersichtlich.

α_D Beobachtet	α_D Berechnet	Differenz
2·308	2·333	—0·025
2·104	2·069	+0·035
1·773	1·805	—0·032
1·298	1·277	+0·021
1·029	1·013	—0·016

3. Propionsäure.

3·970 *g* Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure	Procentgehalt an $C_3H_6O_2$	α_D
20 *cm*³ Weinsäurelösung	+20 *cm*³ Wasser	9·925	0	2·565
20 „ „	+ 4 *cm*³ $C_3H_6O_2$ +16 „ „	„	10	2·266
20 „ „	+ 8 „ „ +12 „ „	„	20	2·036
20 „ „	+12 „ „ + 8 „ „	„	30	1·682
20 „ „	+16 „ „ + 4 „ „	„	40	1·418

Mit Hilfe dieser Zahlen gelangt man zu der Formel

$$\alpha_D = 2{\cdot}565 - 0{\cdot}0288\, x$$

und berechnet man wieder nach dieser Formel α_D, so erhält man Werthe, die mit den beobachteten sehr gut stimmen:

α_D Beobachtet	α_D Berechnet	Differenz
2·565	2·565	0
2·266	2·277	—0·011
2·036	2·011	+0·025
1·682	1·701	—0·019
1·418	1·413	+0·005

Im Allgemeinen lässt sich somit sagen, dass es möglich ist, auch den Percentgehalt der einzelnen Säuren in einer wässerigen Lösung mit Hilfe von Weinsäure unter Anwendung eines genügend empfindlichen Polaristrobometers zu bestimmen.

In unverkennbarer Weise zeigt sich ferner, wie bei den Alkoholen, so auch bei den erwähnten Säuren, dass der Einfluss auf die Drehung der Weinsäure um so grösser ist, je grösser das Moleculargewicht der betreffenden Säure.

Folgende Zusammenstellung, welche sich auf Lösungen bezieht, welche 50% der verschiedenen Säuren enthielten, legt diese Thatsache dar.

	Moleculargewicht	Procentgehalt an Weins. $= c$	Procentgehalt an Säure	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Ameisensäure ...	46	9·935	50	1·461	7·352
Essigsäure	60	9·935	50	1·298	6·532
Propionsäure	74	9·935	50	1·264	6·361
n-Buttersäure ...	88	9·935	50	1·214	6·109

Ich möchte jedoch darauf hinweisen, dass der Einfluss des Eintrittes der Gruppe CH_2 sich nur im ersten Intervall, d. i. bei dem Übergang von Ameisensäure zu Essigsäure erheblicher bemerkbar macht, während bei den Säuren mit höherem Moleculargewicht die Wirkung des Hinzutretens der Gruppe CH_2 verschwindend klein erscheint.

Auch bei den Alkoholen hat sich etwas Ähnliches ergeben. Wiewohl bei denselben die Wirkung der Zunahme des Moleculargewichtes um CH_2 durch eine immer wachsende Verminderung der Rotation der Weinsäure gekennzeichnet ist, sieht man doch, dass die Differenzen der beobachteten Drehungswinkel bei dem Übergang vom Methyl- zum Äthylalkohol am grössten ist (0·56) und dass sie dann allmälig abnimmt.

Es war deshalb von Interesse, noch andere Substituenten in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um darüber Klarheit zu gewinnen, in wie weit ausser dem Gewichte auch die Qualität eines in ein Molekül eintretenden Elementes oder einer solchen Gruppe von Bedeutung sein kann. In dieser Richtung wurde zunächst das Verhalten von Substitutionsproducten der Essigsäure, nämlich Mono- Di- und Trichloressigsäure, ferner Glycocoll und Alanin studirt.

Da es sich hier zum Theil um feste Substanzen handelte, so musste das Verfahren der Herstellung der Lösungen etwas modificirt werden, und zwar erfolgte dieselbe in der Weise, dass je 4 *g* Weinsäure und je 20 *g* der zu prüfenden inactiven Säure in Wasser gelöst und auf das Volum von 40 cm^3 gebracht wurden.

	Moleculargewicht	Procentgehalt an Weins.= *c*	Procentgehalt an inactiver Säure	α_D^{20}	Differenz
Essigsäure.	60	10	50	1·432	0·325
Monochloressigs.	94·5	„	„	1·107	0·161
Dichloressigsäure	129	„	„	0·946	0·184
Trichloressigs. ..	163·5	„	„	0·762	

Mit Zunahme des Moleculargewichtes ergibt sich auch hier bei dem Übergang von Essigsäure zu den verschiedenen Chloressigsäuren eine fortschreitende Verminderung der Rotation der Weinsäure, und der Eintritt von Cl für H macht sich in viel stärkerem Grade bemerkar, als der Eintritt von CH_2 für H. Am bedeutendsten ist die Wirkung des ersten eintretenden Chloratoms, und zwar erscheint sie doppelt so gross, als die Wirkung jedes der beiden, in den stärker gechlorten Säuren noch hinzutretenden, Chloratome.

Man wird dadurch zu der Vermuthung gedrängt, dass, wenn das Moleculargewicht der inactiven Substanz eine gewisse Grösse erlangt hat, und damit eine gewisse Maximalwirkung auf die Rotation erreicht ist, ein weiteres Anwachsen des Moleculargewichtes sich nur in geringerem Grade geltend machen kann. Dies ist, wie bereits früher erwähnt, auch bei den homologen Alkoholen und bei den homologen Fettsäuren ersichtlich. Dass aber nicht allein das Gewicht des Moleküls in Betracht kommt, sondern dass auch die Qualität desselben eine Rolle spielt, erkennt man leicht, wenn man erwägt, dass Alkohole bei gleichem Moleculargewicht die Rotation der Weinsäure in stärkerem Masse herabdrücken als Säuren (vergl. Propylalkohol und Essigsäure). In noch auffallenderer Weise tritt dies hervor, wenn man das Verhalten der Amidosäuren ins Auge fast. Die Amidosäuren zeigen nämlich ein allen bisher besprochenen inactiven Substanzen völlig entgegengesetztes Verhalten, indem durch dieselben die Rotation der Weinsäure nicht vermindert, sondern, und zwar in erheblichem Grade, vergrössert wird. In Folgendem sind die mit Glycocoll und Alanin erhaltenen Drehungswinkel, nebst den bei Anwendung der zugehörigen Säuren beobachteten zusammengestellt. Die Herstellung der einzelnen Lösungen erfolgte in der bei den gechlorten Säuren angegebenen Weise. Sie enthielten sämmtlich 10% Weinsäure.

Der für die entsprechende wässerige Weinsäurelösung beobachtete Drehungswinkel war

$$\alpha_D = 2 \cdot 624.$$

d. Drehungswinkel α_D=2·624 der wässerigen Lösung wird bei Gegenwart von	Moleculargewicht	Procentgehalt an Weinsäure	Procentgehalt an inactiver Säure	α_D^{20}	Differenz gegen wässerige Lösung
Essigsäure.....	60	10	10	2·382	—0·242
Amidoessigs. ...	75	„	„	4·636	+0·012
Propionsäure....	74	„	„	2·298	—0·326
Amidopropions..	89	„	„	4·304	+1·680

Der Einfluss der Amidogruppe ist unverkennbar. Während bei dem Übergange von Essigsäure zu Monochloressigsäure bei einer Moleculargewichtsdifferenz von 34·5 der Unterschied der Drehungswinkel —0·325° beträgt, findet bei dem Übergange von Essigsäure zur Amidoessigsäure bei einer Moleculargewichtsdifferenz von 1·5 eine Erhöhung der Rotation um +2·254° statt. Bei qualitativ ähnlichen Substanzen scheint, wie der Vergleich von Amidoessigsäure und Amidopropionsäure ergibt, wieder die reine Wirkung des Moleculargewichtes zur Geltung zu kommen, und zwar ist die durch Amidoessigsäure bewirkte Rotationsänderung erheblicher als die durch Amidopropionsäure hervorgerufene.

Die Erhöhung der Drehung der Weinsäure wird, soweit meine Untersuchungen bis jetzt reichen, durchwegs durch Substanzen von basischer Natur veranlasst, durch solche also, welche mit Weinsäure leicht Salze bilden. Über die einschlägigen Versuche, sowie über Versuche, bei denen durch den Einfluss inactiver Substanzen eine vollständige Umkehrung der Rotation der Weinsäure, und zwar eine erhebliche Linksdrehung erzielt worden ist, hoffe ich bald berichten zu können, und ich behalte mir eine Erörterung der Ursachen derartiger Wirkungen für diesen Zeitpunkt vor.

Über die Piperidinfarbstoffe

von

Dr. **Br. Lachowicz,**
Privatdocent.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1888.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und O. Stadler über die Farbstoffe berichtet, welche sich bei der Einwirkung von Pyrrol auf Chinone[1] bilden. Die Veranlassung dazu gaben die Arbeiten von Ciamician und Silber über einen neuen Farbstoff aus Pyrrol und Isatin.[2] Da einerseits das Isatin eine grosse Ähnlichkeit mit gewissen Doppelketonen zeigt und anderseits die Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von Pyrrol auf die erwähnten Doppelketone entstehen, eine gewisse Analogie mit den Thiophenfarbstoffen zeigen, war es gewissermassen angezeigt, auch die Einwirkung des Pyrrols auf Chinone zu untersuchen. Obgleich nun das von Ciamician und Silber, wie auch das von V. Meyer und O. Stadler erhaltene Reactionsproduct nicht in vollkommener Reinheit dargestellt werden konnte, zeigte es sich doch unzweifelhaft, dass sich diese Farbstoffe in beiden Fällen unter Wasseraustritt aus den Stammsubstanzen gebildet haben.

In gewisser Beziehung zum Pyrrol steht als secundäres Amin das Piperidin, und weil die Einwirkung der secundären Amine auf Chinone nur wenig untersucht wurde, anderseits aber das Piperidin, wie auch Chinone in Pflanzenorganismen sich vorfinden, schien es mir von Interesse zu untersuchen, wie sich dieselben gegen einander verhalten werden.

---

[1] Ber. d. d. ch. G. XVII, 1034.
[2] Ber. d. d. ch. G. XVII, 142.

Alle untersuchten Chinone, wie Benzo-, Tolu- und Naphtochinon, sowie auch Phenanthrenchinon reagiren mit Piperidin unter Bildung von Farbstoffen. Während aber das Phenantrenchinon erst beim Erwärmen auf Piperidin einwirkt, reagiren die Benzochinone schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung.

Wie die Untersuchung ergab, ist die Einwirkung des Piperidins auf verschiedene Chinone verschieden. Schon das Benzo- und Toluchinon zeigen verschiedene Reactionsproducte, wenn auch dieselben Bedingungen eingehalten werden. Ebenso sind die Reactionen schon von Toluchinon angefangen mehr complicirt; es bilden sich keine einheitlichen Producte. Alle sich bildenden Farbstoffe sind in Wasser unlöslich und verändern sich leicht unter dem Einflusse concentrirter Säuren oder Alkalien.

Wird Benzochinon in alkoholischer Lösung mit einem Überschuss von Piperidin versetzt, so erfolgt die Reaction augenblicklich unter Wärmeentwicklung. Eine Stunde langes Erwärmen auf dem Wasserbade oder längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur bringt die Reaction zu Ende. Ohne Verdünnungsmittel reagiren die Substanzen zu heftig, dass sie in grösseren Quantitäten der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt werden könnten. Es wird eine röthlichbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher die Substanz in dicken, röthlichvioletten Säulen sich ausscheidet. Charakteristisch für die Krystalle ist ein starker blauer Metallglanz. Die Substanz ist in Wasser unlöslich; in kalten organischen Lösungsmitteln löst sie sich sehr wenig. Mit kalter concentrirter Salzsäure übergossen, kann sie leicht in Lösung gebracht werden und wird nach Wasserzusatz nicht ausgefällt. Neutrale alkoholische Lösungen zeigen eine blutrothe, die angesäuerten und die sauren wässerigen Lösungen eine carminrothe Farbe. Das Erwärmen mit Säuren zerstört den Farbstoff unter Bildung eines braunen amorphen Körpers. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt der Farbstoff bei 178°.

Was nun die Constitution des erhaltenen Körpers anbelangt, so muss bemerkt werden, dass bei der Reaction viel Hydrochinon gebildet wird, welches mit Wasser ausgezogen durch seine Löslichkeit in Alkalien und Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde. Dieser Umstand beweist, dass eine Oxydation des Piperi-

dins auf Kosten des Chinons erfolgte, und dass hier ein amidirtes Chinon vorliege. Die Eigenschaften des Körpers und die Analyse bestätigen diese Auffassung. Die Stickstoffbestimmung erwies folgende Werthe:

I. 0·18 *g* Substanz gaben 16·2 *cm*³ Stickstoff bei $t = 23°$, $b = 752$;

II. 0·2 *g* Substanz gaben 19·2 *cm*³ Substanz bei $t = 23°$, $b = 752$.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_2O_2(NC_5H_{10})_2$
N.....	10·20	10·7	10·21

Die Einwirkung des Piperidins auf Benzochinon erfolgt demnach analog der des Anilins auf das letztere und lässt sich formuliren:

$$3C_6H_4O_2 + 2C_5H_{11}N = C_6H_2O_2(C_5H_{10}N)_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Das Verhalten des Farbstoffes entspricht gänzlich seiner Constitution. Längeres Digeriren mit concentrirter kalter Salzsäure zersetzt ihn unter Abscheidung eines amorphen, in Alkalien löslichen braunen Körpers. In dem Filtrate kann salzsaures Piperidin nachgewiesen werden, während der amorphe braune Körper unzweifelhaft als Dioxychinon aufzufassen ist.

Wie schon oben erwähnt wurde, haben V. Meyer und O. Stadler gefunden, dass die Einwirkung des Pyrrols auf Benzochinon unter Wasseraustritt stattfindet. Sie formuliren die Reaction folgendermassen:

$$C_6H_4O_2 + C_4H_5N = H_2O + C_{10}H_7NO.$$

Da aber auch bei dieser Reaction die Bildung des Hydrochinons nachgewiesen wurde, muss angenommen werden, dass nebenbei auch ein zweiter Farbstoff von der Constitution der amidirten Chinone entstanden ist. Die Bildung des ersten Farbstoffes $C_{10}H_7NO$ ist leicht erklärlich, wenn berücksichtigt wird, dass die Einwirkung in saurer Lösung vorgenommen wurde. Es ist wohl als eine allgemeine Regel anzunehmen, dass die Einwirkung der Amine auf Chinone in stark sauren Lösungen sich

vorzugsweise gegen die Sauerstoffatome richtet, dass dagegen in alkalischer Reaction nur die Wasserstoffatome des Chinonkernes ersetzt werden. Dem ist auch zuzuschreiben, dass die Aminreste, welche im Chinonkern Wasserstoffatome ersetzen, leicht durch Säuren verseift werden, wie dies besonders in Zincke's Arbeiten über anilidirte Benzo- und Naphtochinone beobachtet werden konnte und auch oben bei Dipiperilbenzochinon erwähnt wurde, während die eigentlichen Chinonamide, d. i. Körper, welche durch Wasseraustritt aus Chinonen und Aminen entstehen, sich gegen Säuren als sehr beständig erweisen.

Über einen ähnlichen Fall der Einwirkung eines secundären Amins auf Benzochinon hat Mylius[1] berichtet und namentlich hat er angegeben, dass Dimethylamin in der Weise auf Benzochinon einwirkt, dass zwei Dimethylaminradicale zwei Wasserstoffatome im Chinonkern ersetzen. Die Oxydation geschieht aber nicht, wie bei Piperidin, auf Kosten des Chinons, sondern unter Mitwirkung des Stauerstoffes der Luft, so dass die ganze Einwirkung derart formulirt wird:

$$C_6H_4O_2 + 2C_2H_7N + 2O = C_6H_2O_2(C_2H_6N)_2 + 2H_2O.$$

Es wird dabei kein Hydrochinon gebildet. Obgleich nun der Körper analog dem Dipiperilbenzochinon constituirt ist, ist die Einwirkung eine andere.

Zur Entscheidung, ob bei der Einwirkung des Piperidins auf Benzochinon auch der Sauerstoff der Luft nicht mitwirkt, habe ich Hydrochinon in alkoholischer Lösung der Einwirkung des Piperidins ausgesetzt und die Mischung 12 Stunden lang im offenen Gefässe stehen gelassen. Die anfangs helle Flüssigkeit wurde nach 12 Stunden blutroth und setzte am Boden des Gefässes einen bläulichrothen Körper in Form von kurzen Prismen ab, die sogleich als Dipiperilbenzochinon erkannt wurden. Der Schmelzpunkt, Löslichkeit und andere Eigenschaften wurden als dieselben gefunden. Es bilden sich dabei keine Nebenproducte. Aus letzterem Grunde eignet sich das Hydrochinon viel besser als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dipiperilbenzochinons.

---

[1] Ber. d. d. ch. G. XVIII, 467.

Wie daraus zu sehen ist, geschieht die Oxydation des Piperidins auch unter Mitwirkung der Luft, deshalb wurde auch die Einwirkung auf das Benzochinon mit einem Uberschuss von Piperidin vorgenommen. Im letzteren Falle kann die Oxydation unter Mitwirkung der Luft nicht vollständig durchgeführt werden, weil sich immer eine gewisse Menge von Chinhydron bildet, welches den ganzen Process verlangsamt und die Producte verunreinigt. Bei der Oxydation in Gegenwart von Hydrochinon kann eine grössere Wasserzugabe ebenfalls die Oxydation unterbrechen und die Ausscheidung eines braunen amorphen Körpers veranlassen.

Andere secundäre Amine, wie das Diaethyl-, Dipropyl- und Diamylamin, oxydiren sich beim Vermischen mit Hydrochinon ebenfalls, obgleich viel langsamer, scheiden aber harzartige Producte aus. Dasselbe wurde auch bei der Oxydation mittelst Chinon beobachtet.

Die Einwirkung des Piperidins auf das Tolu- und Naphtochinon verläuft, wie schon oben erwähnt wurde, anders. Werden zu der alkoholischen Lösung von Toluchinon zwei Moleküle Piperidin zugesetzt, so wird eine purpurrothe Flüssigkeit erhalten, aus welcher aber kein krystallinischer Körper ausgeschieden werden konnte. Setzt man einen Überschuss von Piperidin zu, so geht die purpurrothe Farbe in eine braune über und nach einiger Zeit scheiden sich hellbraune Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 105° besitzen. Der eigentliche Farbstoff bleibt in der Lösung und scheidet sich amorph aus. Der hellbraune Körper scheint sich theilweise zu zersetzen. Die Analyse erwies den Gehalt von $8 \cdot 4\%$ Stickstoff, aus welcher Zahl sich noch keine Formel berechnen lässt.

Mit Phenanthrenchinon bildet sich nach längerem Erwärmen ein dunkelrother Farbstoff, neben viel eines braunen amorphen Körpers. Der Farbstoff krystallisirt in kleinen Täfelchen, konnte aber bis jetzt nicht von dem amorphen Körper vollständig getrennt werden.

Über die Verbindung der organischen Basen mit den Salzen der schweren Metalle

von

Doc. **Dr. Br. Lachowicz** u. **Fr. Bandrowski.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Die Veranlassung zur vorstehenden Untersuchung hat uns die Beobachtung gegeben, dass die Verbindungen der organischen Basen mit Metallsalzen die Trennung der Basen von einander ermöglichen. Die Verbindungen, über die wir berichten wollen, bilden sich durch das Zusammenbringen einer Base im freien Zustande mit wässerigen Lösungen der Salze der schweren Metalle. Die bisjetzigen Untersuchungen erlauben uns, einige diesbezügliche Bemerkungen vorauszuschicken.

Nicht alle Basen gehen in Verbindung mit denselben Metallsalzen ein. Die sich bildenden Verbindungen sind entweder Additionsproducte einer Base zu dem Salze eines gegebenen Metalls in einem bestimmten Verhältnisse, oder sie entstehen in der Weise, dass ein Theil der Base eine gewisse Anzahl von Molekülen des Metalloxydes ausscheidet, welches letztere sich mit dem ersten Additionsproducte verbindet. Sie stellen krystallinische oder amorphe Körper von einer bestimmten Zusammensetzung vor. Sie lösen sich entweder schwer oder gar nicht im Wasser. Die einen lösen sich in Alkohol auf, die anderen sind darin unlöslich. Nur wenige lösen sich in Äther auf; die meisten sind in Benzol, Äther und Chloroform unlöslich und aus diesem Grunde eignen sich diese Lösungsmittel besonders zur Trennung der Basen. Alle werden durch Säuren aufgelöst. Unter dem Einflusse der Luft oder des Kohlendioxyds verändern sie sich nicht. Die meisten können bis 120° ohne Veränderung erwärmt werden,

bei welcher Temperatur sie im gegebenen Falle das Krystallwasser verlieren.

Nicht alle Salze der schweren Metalle verbinden sich mit einer und derselben Base. Gegenüber den Basen zeigen sie ein verschiedenes Verbindungsvermögen. Diese Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, ist, glauben wir, einerseits von der Basicität einer Base, anderseits von dem Säurecharakter eines Salzes abhängig. Die verschiedene Wärmetönung, die bei der Bildung der Salze eines und desselben Metalls oder einer und derselben Säure hervorgerufen wird, lässt annehmen, dass die chemische Energie verschiedener Säuren durch ein und dasselbe Metall verschieden neutralisirt wird, und dass das entstehende Salz den Charakter einer Säure oder Base besitzen kann, je nach der Grösse der chemischen Energie der in die Verbindung eintretenden Theile. Es wäre schwer, Salze von einem Säurecharakter unter den Metallen zu suchen, die an und für sich starke Basen zu liefern im Stande sind. Aus diesem Grunde sind es ausnahmslos die Salze der schweren Metalle, welche mit Basen Verbindungen bilden.

Viele von den Verbindungen wurden näher untersucht; über diese aber beabsichtigen wir in abgesonderten Gruppen zu berichten. An dieser Stelle erlauben wir uns im Allgemeinen die Verbindungen der Basen mit Zinkchlorid und im Besonderen die Unterschiede im Verhalten der Anilin- und Naphtalinbasen gegenüber den Metallsalzen zu beschreiben.

Werden die Fettkörper in Bezug auf ihr Verhalten gegen Zinkchlorid untersucht, so lässt sich beobachten, dass alle Stickstoffverbindungen, welche einen entschieden basischen Charakter besitzen, mit Zinkchlorid Niederschläge bilden. Es gehören hier:

Die primären, secundären und tertiären Amine, wie das Methylamin, das Di- und Trimethylamin ..., das Amylamin, Diamylamin..., das Allylamin...,

Die quaternären Basen, wie $N(CH_3)_4OH$;

Von den anderen Basen werden geflält die Verbindungen, wie das Neurin, Glyoxalin, *p*-Etyloglyoxalin, Guanidin.

Alle diese Basen geben Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$x\,(B.) + y\,Zn\,Cl_2 + z\,Zn\,O.$$

Alle Stickstoffverbindungen, welche im Molekül Sauerstoff- oder Schwefelatome in irgend welcher Form enthalten, die quaternären Basen ausgenommen, bilden mit Zinkchlorid keine Niederschläge. Es verbinden sich somit nicht:

Säureamide, wie das Formamid, Acetamid, Valeramid;

Glykokol und diesem ähnlich constituirte Körper: das Asparagin, Leucin, Betaïn, Taurin;

Carbamide, Sulfcarbamide;

Säureimide u. dgl.

Von den aromatischen Basen bilden Verbindungen nur die primären Basen; von diesen aber nur solche mit einem einzigen Benzolkerne. Andere, wie z. B. die Naphtylamine, verbinden sich mit Zinkchlorid nicht. Es bilden auch keine Verbindungen solche primäre Basen, welche im Molekül negative Gruppen enthalten.

Abweichend von diesen Basen mit geschlossener Kohlenstoffkette verhalten sich das Piperidin, Pyridin, Pikolin, Chinolin. Alle diese Basen bilden mit Zinkchlorid starke Niederschläge. In dieser Beziehung ist ihr Verhalten ähnlich dem der Basen der Fettreihe. Es existiren jedoch bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung der Niederschläge der Basen der Fettreihe und solchen der hier erwähnten Basen.

Bezüglich der anderen Basen von unbekannter Constitution, wie Alkaloide, muss erwähnt werden, dass sich auch hier bedeutende Unterschiede in ihrem Verhalten beobachten lassen. Während einzelne Basen, manchmal ganze Gruppen, sich mit Zinkchlorid zu festen Körpern verbinden, verhalten sich andere völlig neutral. Unter den Verbindungen lösen sich die einen in Alkohol auf, die anderen sind darin unlöslich; besitzen somit Eigenschaften, die zur Trennung der Basen geeignet sind.

Das Verhalten der Anilinbasen gegen Zinkchlorid und Kupfersulfat.

Schüttelt man Anilin mit einer möglichst neutralen wässerigen Lösung von Zinkchlorid, so entsteht sogleich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher schon früher von Schiff[1]

[1] Jahrb. 1864, 413.

untersucht wurde und welchem, nach dem Trocknen bei 120°, die Formel $2(C_6H_5NH_2)ZnCl_2$ zukommt. Diese Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol löst sie sich in der Wärme auf und krystallisirt nach dem Erkalten in langen Nadeln, die bis 230° ohne zu schmelzen erwärmt werden können. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	gefunden	berechnet für $2(C_6H_5NH_2)ZnCl_2+2H_2O$
Zn	18·21	18·15

Von den substituirten Anilinen bilden jene, welche im Benzolkerne negative Gruppen, wie Cl, NO_2, OH enthalten, mit Zinkchlorid keine Verbindungen; während die Gruppen CH_3 im Benzolkerne die Verbindungsfähigkeit nicht abschwächen.

o-Toluidin gibt mit Zinkchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol beim Erwärmen leicht aufgelöst wird. Er löst sich auch, wenn auch schwer, in Äther auf. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	gefunden	berechnet für $2(C_7H_7NH_2)ZnCl_2+2H_2O$
Zn	16·7	16·9

p-Toluidin bildet einen ähnlichen krystallinischen Niederschlag, wenn es in Benzol, Äther oder Chloroform aufgelöst mit Zinkchloridlösung geschüttelt wird. Bezüglich der Löslichkeit verhält sich die Verbindung ähnlich der des *o*-Toluidins. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erwies einen grösseren Krystallwassergehalt. Es wurde

	gefunden	berechnet für $2(C_7H_7NH_2)ZnCl_2+3H_2O$
Zn	15·98	16·0

Uns. m. Xylidin gibt mit Zinkchlorid einen ähnlichen Niederschlag, der in Alkohol und heissem Wasser löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet, wurde die Verbindung analysirt.

Es wurde

	gefunden	berechnet für $2(C_8H_9NH_2)ZnCl_2$
Zn	17·1	17·1

Abweichend von diesen, verhalten sich die mit ihnen isomeren Basen und namentlich das Methyl- und das Dimethylanilin. Beide verbinden sich mit Zinkchlorid nicht. Dieses Verhalten erlaubt somit auf einfache Weise die zuletzt genannten Basen von den vorher angeführten zu trennen.

Ähnlich dem Methyl- und Dimethylanilin verhalten sich alle Anilinderivate, die durch Substitution der Aminwasserstoffe durch irgend welche Radicale entstanden sind. Es bilden also keine Niederschläge die Verbindungen, wie:

$$C_6H_5NH.COCH_3$$
$$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5$$
$$C_6H_5NH.CS.NHC_6H_5$$
$$C_6H_5.NCS$$
$$C_6H_5NH.CH_2.NHC_6H_5$$

Das Kupfersulfat besitzt im Allgemeinen eine grössere Fähigkeit sich mit Basen zu verbinden. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen das Anilin, Methyl- und Dimethylanilin.

Anilin verbindet sich mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer schönen, gelblichgrünen Verbindung, die sehr wenig in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist. Dieser Körper wurde schon von Gerhardt dargestellt, welcher für ihn die Formel:

$$2(C_6H_5NH_2)CuSo_4$$

aufstellte.

Methylanilin, mit wässeriger Kupfersulfatlösung geschüttelt, gibt einen hellgrünen Niederschlag, der weder in Wasser noch in Alkohol löslich ist. Die Analyse erwies 50·48% Cu und 25·36% SO_4, woraus die Formel

$$C_6H_5NH.CH_3+2CuSO_4+4CuO$$

berechnet werden könnte, die 51·15% Cu und 25·71% SO_4 erfordert.

Das Dimethylanilin bildet bei denselben Bedingungen keinen Niederschlag. Gegen 30 *g* möglichst reinen Dimethylanilins wurden mit 100 cm^3 concentrirter Kupfersulfatlösung stark geschüttelt. Es setzte sich, nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist und etwas Benzol zugesetzt wurde, ein gelblichgrüner Niederschlag ab, dessen Menge aber nicht einmal 0·2 *g* betragen hat, während der Rest des Dimethylanilins und die Kupfersulfatlösung unverändert blieben. Daraus ist zu schliessen, dass die gebildete Verbindung von einer Verunreinigung mit Anilin oder Methylanilin herrühren konnte. Es bleibt auch nicht ausgeschlossen, dass das Dimethylanilin unter geeigneten Bedingungen eine Verbindung eingehen könnte, was auch wirklich der Fall ist, wenn es ohne Lösungsmittel, mit einem Überschuss von Kupfersulfatlösung geschüttelt, längere Zeit im offenen Gefässe stehen bleibt.

Das Verhalten der erwänten Basen gegen Zinkchlorid und Kupfersulfat erlaubt somit auf einfache Weise dieselben von einander zu trennen, beziehungsweise sie im reinen Zustande zu bekommen.

Das Verhalten der α- und β-Naphtylamine gegen Quecksilberchlorid und Kupfersulfat.

Das α-Naphtylamin in Benzol- oder Ätherlösung gibt, mit Zinkchloridlösung geschüttelt, keinen Niederschlag; es bleiben auch beide Lösungen unverändert. Es geht auch in keine Verbindung weder mit Kupfersulfat noch mit Quecksilberchlorid ein. Unter den Metallsalzen, die bis jetzt angewendet wurden, gibt nur das salpetersaure Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag, mittelst welchem das α-Naphtylamin aus der Lösung ausgezogen werden kann.

Das β-Naphtylamin verhält sich gegenüber dem Zinkchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul ähnlich dem α-Naphtylamin. Mit Quecksilberchlorid und Kupfersulfat wird es aber, im Gegensatz zur α-Verbindung, sofort gefällt.

Das Quecksilberchlorid fällt das β-Naphtylamin als eine Doppelverbindung in Form eines weissen, krystallischen Niederschlages, der in Wasser unlöslich, in Alkohol sich nur schwer auflöst. Mit Kupfersulfat verbindet es sich zu einem ziegelrothen,

amorphen Körper, der sich beim Schütteln der Lösungen sogleich ausscheidet. Die letzte Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch schwer in Alkohol und Säuren auf. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	gefunden	berechnet für $2(C_{10}H_7NH_2)CuSO_4$
Cu	14·20	14·1
SO_4	22·03	21·76

An dieser Stelle erlauben wir uns noch der Unterschiede zu erwähnen, welche zwischen der für gewisse Basen charakteristischen Zusammensetzung der beschriebenen Verbindungen existiren. Alle oben aufgezählten Basen der Fettreihe bilden mit Zinkchlorid Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$x(B)+y\,ZnCl_2+z\,ZnO,$$

während ein Theil der Base als HCl-Salz in die Lösung übergeht. Von den aromatischen Basen bilden nur die primären Amine Verbindungen, deren Zusammensetzung im Allgemeinen der Formel

$$2(B)+ZnCl_2+x\,H_2O$$

entspricht.[1] Den letzteren ähnliche Verbindungen bilden die tertiären Basen, wie das Pyridin, Pikolin und Chinolin.

Die Verbindung aus Pyridin ist in Wasser fast unlöslich. In Alkohol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf und krystallisirt daraus in dicken Säulen, die bei 200° zusammensintern. Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde

	gefunden	berechnet für $2(C_5H_5N)ZnCl_2+2H_2O$
Zn	19·67	19·6

---

[1] Aromatische Amine, welche die NH_2-Gruppe in der Seitenkette enthalten, bilden Verbindungen analog den der Fettreihe.

Das α-Pikolin bildet eine ähnliche krystallinische Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet analysirt wurde und dabei

	gefunden	berechnet für $2(C_6H_7N)ZnCl_2$
Zn	20·01	20·18

Die Verbindung des Chinolins hat Schiff[1] analysirt und folgende Formel berechnet

$$2(C_9H_7N)ZnCl_2$$

Abweichend von den drei letzten Basen verhält sich das Piperidin. Seinem chemischen Verhalten, welches vielfach an das der Basen der Fettreihe erinnert, entsprechend, bildet das Piperidin auch eine analoge Verbindung. Der Niederschlag mit Zinkchlorid ist amorph, löst sich weder in Wasser noch in Alkohol auf und die Analyse erwies den Gehalt von 55·7% Zn und 14·6% Cl, woraus annähernd die Formel

$$C_5H_{11}N + ZnCl_2 + 3ZnO$$

die 56·0% Zn und 15·3% Cl verlangt, berechnet werden könnte.

[1] Ann. Ch. Ph. 131, 112.

Zur Kenntniss des Destillat-Stearins

(Vorläufige Mittheilung)

von

Rudolf Benedikt.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Am Schlusse einer im vergangenen Jahre veröffentlichten Mittheilung „Über die Untersuchung der Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette“ [1] habe ich angezeigt, dass ich damit beschäftigt bin, die Anwendbarkeit der Acetylmethode zur Untersuchung solcher Producte der Fettindustrie zu prüfen, welche Oxyfettsäuren enthalten, so des Türkischrothöles und des Destillat-Stearins.

Die bei der Untersuchung des Türkischrothöles erhaltenen Resultate sind seitdem veröffentlicht worden.[2]

Destillat-Stearin wurde von mir wiederholt geprüft und jedesmal vollkommen frei von Oxyfettsäuren gefunden.

Nachdem nun Geitel [3] neuerdings die Ansicht ausspricht, dass die Mehrausbeute an festen Fettsäuren bei der Schwefelsäureverseifung gegenüber der Kalkverseifung der Bildung von Oxystearinsäure zuzuschreiben sei, glaube ich, in Anbetracht der technischen Wichtigkeit der Frage auf Grund einiger vorläufiger Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Grüssner

---

[1] Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chemie VIII, 208.
[2] Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chemie VIII, 41.
[3] J. f. prakt. Chemie 1888. XXXVII, 53.

angestellt habe, das Meinige zur Klärung derselben beitragen zu sollen.

Zur Untersuchung diente eine von der Schwefelsäureverseifung herstammende Probe, welche nach der Verseifung destillirt und zweimal gepresst war. Ihr Schmelzpunkt lag bei 52·1°.

Zur Prüfung auf Oxyfettsäure wurde die Acetylzahl bestimmt. Die Verseifungszahl der nicht acetylirten Probe war 206·4, der acetylirten 207·5, die Acetylzahl somit 1·1. Daraus würde sich der Gehalt an Oxystearinsäure zu 0·5% berechnen, doch liegt die ermittelte Zahl noch innerhalb der Versuchsfehler der Methode, so dass die Gegenwart von Oxyfettsäuren nicht nachgewiesen erscheint.

Dieses Stearin enthält auch keine Ölsäure, indem die daraus dargestellten Bleisalze an Äther nichts abgeben.

Trotz der Abwesenheit von Ölsäure absorbirt die Probe aus der v. Hübl'schen Jodlösung noch 13·94% Jod. Somit ist eine andere ungesättigte Säure vorhanden.

Michael, Constantin und Alexander Saytscheff[1] haben nun gefunden, dass Oxystearinsäure bei der Destillation in feste, bei 43—45° schmelzende Isoölsäure übergeht. Dieselbe Umwandlung dürfte die Oxystearinsäure bei der fabriksmässigen Destillation mit überhitztem Dampf erleiden, so dass die durch Schwefelsäureverseifung gewonnene technische Stearinsäure als eine Mischung von Stearinsäure, Palmitinsäure und Isoölsäure angesehen werden kann.

Die Umwandlung eines Theiles der Ölsäure in Isoölsäure vollzieht sich demnach in folgender Weise.

Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entsteht Oxystearinschwefelsäure:[2]

$$\underbrace{C_{18}H_{34}O_2}_{\text{Ölsäure.}} + H_2SO_4 = \underbrace{C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2}_{\text{Oxystearinschwefelsäure.}}$$

[1] Journal für prakt. Chemie XXXVII, 269.

[2] Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chemie VIII, 208.

Sodann wird das Reactionsproduct mit Wasser gekocht:

$$\underbrace{C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2}_{\text{Oxystearinschwefelsäure}} + H_2O = \underbrace{C_{18}H_{35}(OH)O_2}_{\text{Oxystearinsäure}} + H_2SO_4$$

Endlich wird destillirt:

$$\underbrace{C_{18}H_{35}(OH)O_2}_{\text{Oxystearinsäure}} = \underbrace{H_2O + C_{18}H_{34}O_2}_{\text{Isoölsäure}}$$

Rechnet man aus der oben angegebenen Jodzahl den Gehalt an Isoölsäure, so findet man für das Stearin aus Gouda 15·5%.

Ich bin in Gemeinschaft mit Herrn Grüssner damit beschäftigt, die Isoölsäure aus Destillat-Stearin in grösserem Massstabe herzustellen.

Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen

von

Rudolf Benedikt und **Mathias Cantor.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Zur Bestimmung des Handelswerthes von Rohglycerinen fehlt es bisher an einer leicht und rasch durchführbaren Methode. Die meisten der zur Bestimmung des Glyceringehaltes vorgeschlagenen Verfahren geben unsichere Resultate, so insbesondere auch die in letzter Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Oxydation mit Chromsäure, da dabei auch andere organische Bestandtheile zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden.

Die Permanganat-Methode von Benedikt und Zsigmondy,[1] welche sich zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Fetten und verdünnten wässerigen Glycerinlösungen vorzüglich bewährt hat, kann allerdings auch zur Prüfung des Rohglycerins verwendet werden, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung gewisser Verunreinigungen erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtrirt werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydirt werden darf.

R. Diez[2] führt die Glycerinbestimmung in Wein und anderen Getränken mit Hilfe der Baumann'schen Reaction[3] aus. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, die krystallinische aus einem Gemenge

---

[1] Chemiker Zeitung 9. 975.

[2] Zeitschrift für physiologische Chemie. 11. 472.

[3] Ber. d. deutschen chem. Ges. 19. 3221.

von Glycerindi- und tribenzoat bestehende Ausscheidung getrocknet und gewogen.

Dabei bleibt stets ein Theil des Glycerins in Lösung, desshalb bestimmt Diez die Ausbeute aus reinem Glycerin empirisch und nimmt an, dass dieselbe unter den Versuchsbedingungen, welche er vorschreibt, constant sei.

Wir konnten auch bei genauester Einhaltung seiner Angaben nicht zu genügend übereinstimmenden Zahlen gelangen, auch dann nicht, als wir den Glyceringehalt des gewogenen Estergemenges nach der Köttstorfer'schen Methode bestimmten, indem wir die Verseifungszahl ermittelten und für je 1 Mol. Natronhydrat 1 Mol. Benzoesäure weniger 1 Mol. Wasser von dem Gewichte der Ester in Abzug brachten.

Es liegt uns ferne, desshalb dem Verfahren von Diez seine Anwendbarkeit in der Weinanalyse absprechen zu wollen, da in derselben Abweichungen von 3 bis 8% des Glyceringehaltes von nicht zu grossem Belang sein dürften, für die Gehaltsbestimmung von Handels- und Rohglycerinen sind solche Differenzen aber viel zu gross.

Wir schlagen für diesen Zweck das „Acetin-Verfahren" vor, welches rasch und mit hinreichender Genauigkeit zum Ziele führt. Demselben liegt folgendes Princip zu Grunde:

Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisirt die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so lässt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitriren des Überschusses bestimmen.

Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

1. $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalsalzsäure, deren Titer auf das Genaueste gestellt sein muss.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 *g* Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, circa zehnprocentige Natronlauge. In die 1 bis $1^1/_2$ *l* fassende Flasche setzt man mittelst Kautschukpfropfens

eine 25 cm^3 Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis $1^1/_2 g$ der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 cm^3 Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und circa 3 g entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 cm^3 Wasser und erwärmt zum beginnenden Sieden. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin, wie wir durch den Versuch festgestellt haben, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Öl gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 cm^3 Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann, und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Übergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen, die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Überschuss der Lauge ein.

Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die zehnprocentige Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt.

Man kocht eine Viertelstunde und titrirt den Überschuss der Lauge mit Salzsäure zurück.

Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 cm^3 Lauge, welche man in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure.

Beispiel: 1·324 *g* Glycerin.

25 *cm*³ Lauge neutralisiren	60·5 *cm*³ $^1/_1$-Norm. Salzs.
Zum Zurücktitriren verbraucht	21·5 „ „ „
Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht	39·0 *cm*³ $^1/_1$-Norm. Salzs.

1 *cm*³ Normalsalzsäure entspricht 0·092 : 3 = 0·03067 *g* Glycerin.

Somit enthielt die Probe:

$$0{\cdot}03067 \times 39 = 1{\cdot}1960\,g \text{ Glycerin oder } 90{\cdot}3\,\%$$

Wir haben das Verfahren zunächst mit destillirtem Glycerin geprüft und fanden z. B.:

	Mit Abbe's Refractometer	Acetin-Methode I.	II.
% Glycerin	89	88·9	89·2
% „	93—94	93·5	94·1

Herr Eduard Valenta übersandte uns zwei Rohglycerine zur Untersuchung. Wir fanden:

	I.	II.	
Rohglycerin *A*...	76·6%	77·2%	Glycerin
„ *B*...	77·0	77·5	„

Auf unsere Anfrage theilte uns Herr Valenta mit, dass diese Zahlen mit den im Fabriksbetriebe erhaltenen Ausbeuten gut übereinstimmen.

Wir glauben somit hoffen zu dürfen, dass das Acetinverfahren die in den Fabriken meist noch geübte umständliche und zeitraubende Probedestillation wird ersetzen können.

Erwähnt sei noch, dass wir in einem Glycerinpech noch 45% Glycerin fanden.

Untersuchung von Fetten auf einen Gehalt an Diglyceriden. Aus der Leichtigkeit, mit welcher sich Glycerin in Triacetin verwandeln lässt, kann geschlossen werden, dass auch die Mono- und Diglyceride der höheren Fettsäuren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triglyceride übergeführt werden können. Damit ist ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung der Fette gegeben, indem sich nunmehr ein Gehalt an Mono- oder Diglyceriden direct bestimmen lässt.

Sei M das Moleculargewicht des Diglycerides, a die Verseifungszahl des Fettes vor und b nach der Acetylirung, so ist, da 56·1 das Moleculargewicht des Kalihydrats, 42 das Äquivalent des Restes C_2H_2O ist, der Procentgehalt des Fettes an dem Diglycerid:

$$D = \frac{100M(b-a)}{5600-42b}$$

Man habe z. B. Rübölstearin auf seinen Gehalt an Dierucin $C_3H_5(OC_{22}H_{41})_2OH$ zu prüfen, welches Will und Reimer[1] darin aufgefunden haben.

Man bestimmt die Verseifungszahl, acetylirt 20 bis 50g Fett nach der Vorschrift von Benedikt und Ulzer[2] und ermittelt neuerdings die Verseifungszahl. Dieselbe ist für reines Dierucin = 153·3, für acetylirtes Dierucin = 217·4. Das Moleculargewicht des Dierucins ist = 732.

Man habe gefunden $a = 46·0$, $b = 67·8$, somit ist:

$$D = \frac{100 \times 732 \times 21·8}{5600 - 42 \times 67·8} = 30\% \text{ Dierucin.}$$

Wenn der Gehalt an Diglyceriden sehr gering ist, dürfte es sich empfehlen, die gebundene Essigsäure nicht durch Verseifung, sondern nach der Reichert'schen Methode, vielleicht in der von Goldmann[3] vorgeschlagenen Modification anzuwenden.

Die Rechnung gestaltet sich etwas complicirter, wenn das Fett Glyceride von Oxyfettsäuren enthält, da dieselben ebenfalls eine Acetytzahl ergeben. Man stellt sodann aus etwa 50g der Probe die freien Fettsäuren dar und bestimmt deren Acetylzahl.

Reimer und Will[4] geben nun speciell für Rüböl an, dass die darin enthaltene flüssige Säure nicht Ölsäure, sondern eine der Ricinusölsäure isomere Oxyölsäure (Rapinsäure) sei. Dies steht jedoch mit der niedrigen Acetylzahl der Rübölsäuren in Widerspruch, welche von Benedikt und Ulzer zu 6·3 gefunden wurde, entsprechend einem Gehalt von nur 3·8% an Oxyölsäuren.

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 19. 3320.
[2] Monatshefte f. Chemie 8. 41.
[3] Chemiker Zeitg. 11.
[4] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 2385.

Demnach kann die „Rapinsäure“ das dritte Sauerstoffatom nicht in Form einer Hydroxylgruppe enthalten.

Dass die Untersuchung der Rübölsäuren durch die verdienstvollen Arbeiten von Reimer und Will noch nicht abgeschlossen ist, geht auch daraus hervor, dass Rüböl aus der Hübl'schen Lösung 100 Procente Jod aufnimmt und die von Reimer und Will im Rüböl gefundenen Säuren weit niedrigere Jodzahlen haben, nämlich:

	Jodzahl
Erucasäure	75·2
Behensäure	0·0
Rapinsäure	85·2

Es muss somit mindestens noch Eine Säure aus der Linol- oder Linolensäurereihe, und zwar in grossen Quantitäten vorhanden sein.

Das Dierucin ist das einzige Diglycerid, welches bisher aus natürlichen Fetten isolirt wurde, und es muss noch dahingestellt bleiben, ob dasselbe auch schon in frischgepresstem Rüböl enthalten ist.

Allen hat neuerdings die Vermuthung ausgesprochen, dass das Japanwachs Dipalmitin enthalte. Die directe Prüfung in der angegebenen Weise gab ein negatives Resultat. Die Verseifungszahlen des acetylirten und des ursprünglichen Wachses wurden genau gleich, nämlich zu 222 gefunden.

Bell erhielt bei der Verseifung des Kuhbutterfettes mit unzureichender alkoholischer Kalilauge ein bei 4·4° C schmelzendes Öl, welches er für ein Diglycerid hielt. Wir haben den Versuch wiederholt und in der That ein dünnflüssiges, stark nach Buttersäureäther riechendes Öl erhalten, welches jedoch bei der Verseifung keine nachweisbare Glycerinmenge lieferte und zum grössten Theile aus Fettsäureäthylestern bestand.

Über die Oxydation des β-Naphtols zu *o*-Zimmtcarbonsäure

von

Edmund Ehrlich und **Rudolf Benedikt**.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Die Oxydation der Phenole in der Kalischmelze ist sehr schwer stets unter den gleichen Versuchsbedingungen durchzuführen, es gehört grosse Übung dazu, um befriedigende Ausbeute zu erhalten. Desshalb sind wir seit längerer Zeit bemüht, diese Reaction in wässeriger Lösung auszuführen und haben zu diesem Zwecke auch eine Reihe von Versuchen mit Permanganat in alkalischer Lösung angestellt.

In dem eben ausgegebenen achten Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft macht Rob. Henriques einige Mittheilungen über denselben Gegenstand, wodurch wir uns veranlasst sehen, die Ergebnisse der Untersuchung des β-Naphtols schon jetzt mitzutheilen, obwohl dieselbe noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Henriques erhält sowohl aus α- als aus β-Naphtol *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}—CO—COOH\\—COOH\end{matrix},$$

welche Verbindung ein Kohlenstoffatom weniger enthält als das Naphtol, während wir bei gemässigterer Oxydation zu Säuren gelangen, welche noch sämmtliche Kohlenstoffatome des Naphtalinkernes enthalten, also zum Naphtol in der denkbar einfachsten Beziehung stehen.

Nach vielfacher Variation der Versuchsbedingungen blieben wir bei folgender Vorschrift stehen, welche noch die relativ besten Ausbeuten an den krystallisirbaren Producten liefert.

Zu einer Auflösung von 30*g* β-Naphtol und 30*g* Kalihydrat in 1*l* Wasser lässt man eine Lösung von 50*g* Kaliumpermanganat in 1*l* Wasser mittelst eines in eine feine Spitze ausgezogenen, mit einem Schraubenquetschhahn versehenen Hebers anfangs tropfenweise, dann in sehr dünnem Strahle unter beständigem Rühren einfliessen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort grün und scheidet bald leicht abfiltrirbares Manganhyperoxyd aus. Lässt man das Permanganat genügend langsam zufliessen, so wird keine Temperaturerhöhung der Mischung bemerkbar und die Bildung von schmierigen Nebenproducten findet in weit geringerem Masse statt.

Nach kurzem Stehen wird filtrirt und das dunkel gefärbte Filtrat so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch violett oder roth gefärbte Flocken ausfallen. Der Niederschlag, welcher einen Farbstoff neben unverändertem β-Naphtol enthält, wird abfiltrirt und das Filtrat mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure gefällt, worauf man die milchige Trübung durch drei- bis viermaliges Ausschütteln mit Äther sammelt. Die ätherischen Auszüge werden so weit abdestillirt, bis sie einen weissen, pulverigen Niederschlag fallen lassen, dann giesst man den Kolbeninhalt in eine Schale aus, lässt den grössten Theil des Äthers verdunsten und vermischt mit wasserfreiem Benzol, welches dem Niederschlag das beigemengte β-Naphtol vollständig entzieht. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Benzol und erhält nach dem Trocknen ein gelbliches oder röthliches Pulver in einer Ausbeute von 6·5% des verarbeiteten Naphtols

Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist gereinigt stellt die Substanz ein fast weisses, krystallinisches Pulver dar, welches bei 183—184° schmilzt, in kochendem Wasser und in Äther sehr schwer, in Benzol und Chloroform fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist.

Aus Äther krystallisirt das Präparat in mikroskopischen, gekrümmten Nadeln.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8O_4$
	I.	II.	
C.....	62·44	62·46	62·50
H	4·11	4·12	4·17
O.....	—	—	33·33

Wir versuchten nun zunächst ein Acetylderivat herzustellen. Die Substanz wurde zu diesem Zwecke mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht und sodann in Wasser eingegossen. Dabei ging fast Alles in Lösung, nur ein kleiner Theil der Substanz schied sich in Form eines erst schmierigen, dann harzartigen und festen Niederschlages aus, welcher an Weingeist noch geringe Mengen des unveränderten schwer löslichen Körpers abgab. Die vom Harz abfiltrirte essigsaure Lösung wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestillirt und die hinterbleibende concentrirte essigsaure Lösung verdunsten gelassen, worauf sich bald sehr schöne, wohlausgebildete prismatische Krystalle auszuscheiden begannen.

Zur Elementaranalyse wurde die Substanz zerrieben und bei 100° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8O_4$
	I.	II.	
C.....	62·15	62·36	62·50
H	4·15	3·84	4·17
O.....	—	—	33·33

Das Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ist somit kein Acetylderivat des schwer löslichen Körpers, sondern mit demselben isomer. Es schmilzt bei 147—150° und ist in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht löslich.

Wir gingen nun daran, die Basicität der beiden Isomeren zu bestimmen, wobei wir fanden, dass das schwer lösliche eine zweibasische, das leicht lösliche eine einbasische Säure ist.

0·3404 *g* der schwerlöslichen Säure verbrauchten zur Neutralisation in alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn als Indicator 0·1999 *g* Kalihydrat, somit bedarf man zur Absättigung

von der dem Moleculargewicht der Säure $C_{10}H_8O_4$ entsprechenden Anzahl von Grammen (192) nahezu $112 \cdot 8 g$ Kalihydrat, entsprechend 2 Mol. für 1 Mol. Säure. Diese Säure ist somit zweibasisch.

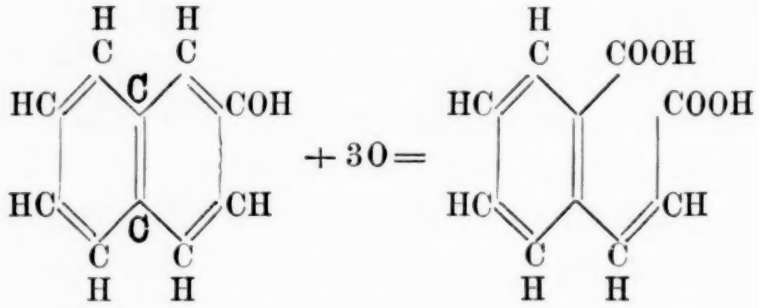
Die leicht lösliche Säure wurde in ihr Silbersalz übergeführt, indem sie in der gerade zureichenden Menge Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt wurde.

Der Niederschlag bestand nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser aus seidenglänzenden, biegsamen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7AgO_4$
Ag.....	35·84	36·12

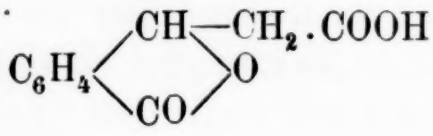
Die leicht lösliche Säure ist somit einbasisch.

Die Entstehung einer zweibasischen Säure von der Formel $C_{10}H_8O_4$ bei der Oxydation des β-Naphtols ist leicht verständlich; aus der untenstehenden Gleichung ergibt sich, dass ihr die Constitution einer *o*-Zimmtcarbonsäure zukommen muss.



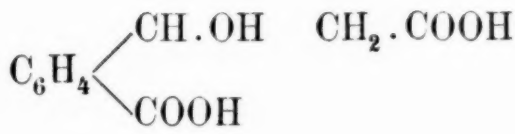
β-Naphtol. *o*-Zimmtcarbonsäure.

Die *o*-Zimmtcarbonsäure ist schon von S. Gabriel und A. Michael,[1] und zwar aus Phtalylessigsäure erhalten worden, welche Forscher auch gezeigt haben, dass diese Säure leicht in eine isomere einbasische Säure



[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 10.2200.

übergeht, welche als das innere Anhydrid der Benzhydryl-essigcarbonsäure



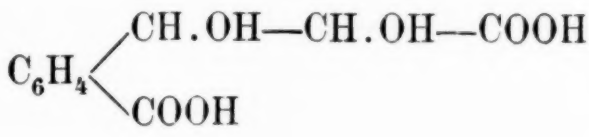
aufgefasst werden kann. Mit diesem Anhydrid ist das Product identisch, welches unsere schwerlösliche Säure mit Essigsäure-anhydrid liefert.

Die Eigenschaften der aus β-Naphtol erhaltenen Verbindungen stimmen mit den Angaben von Gabriel und Michael in allen Punkten genau überein. So konnten wir die *o*-Zimmtcarbonsäure dadurch, dass wir sie bis zum Schmelzen erhitzten, glatt in die isomere Verbindung überführen und diese durch Eindampfen ihrer Lösung in Kalilauge bis zum Trocknen vollständig in *o*-Zimmtcarbonsäure zurückverwandeln.

Nur die Schmelzpunkte fanden wir ein wenig verschieden von den von Gabriel und Michael angegebenen. Unsere *o*-Zimmtcarbonsäure schmolz trotz wiederholten Umkrystallisirens stets bei 183—184° (173—175° nach G. und M.), das Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure bei 147—150° (150° nach G. und M.).

Die Leichtigkeit, mit welcher die *o*-Zimmtcarbonsäure in ihr Isomeres übergeht, lässt es erklärlich erscheinen, dass sich bei der Oxydation des β-Naphtols auch schon geringe Mengen des Anhydrids der Benzhydrylessigcarbonsäure bilden, wie wir dieselben in den Mutterlaugen der *o*-Zimmtcarbonsäure auch nachweisen konnten.

Analog der Umwandlung der Zimmtsäure in Phenylglycerinsäure [1] kann wohl auch die *o*-Zimmtcarbonsäure mit Permanganat zu *o*-Phenylglycerincarbonsäure



[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 21. 919.

oxydirt werden, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich auch diese Säure unter den Oxydationsproducten des β-Naphtols wird auffinden lassen.

Zum Schlusse sei noch der als Nebenproduct erhaltene rothe Farbstoff erwähnt. Der in der angegebenen Weise durch partielles Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag ist noch mit β-Naphtol und schmierigen Nebenproducten verunreinigt, deren Menge nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation ausgeführt wurde, sehr wechselt und auch die Farbe des Niederschlages beeinflusst. Man kann sie durch Auskochen des getrockneten Niederschlages mit Benzol sammt dem β-Naphtol entfernen. Der Farbstoff ist darin nur spurenweise löslich und hinterbleibt als dunkelviolettes Pulver in einer Ausbeute von circa 10% des verarbeiteten Naphtols. In Ätzkali löst er sich mit blaugrüner Farbe, nach und nach wird die Flüssigkeit missfarbig. In Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich und kann aus Eisessig umkrystallisirt werden. Wir werden über das Verhalten und die Eigenschaften dieses Farbstoffes seinerzeit ausführlicher berichten.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, zu untersuchen, ob sich die Oxychinoline bei der Oxydation mit Permanganat dem β-Naphtol analog verhalten.

Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analyse

von

Alexander Lainer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

Die stark reducirenden Wirkungen des Hydroxylamins sind schon lange bekannt, ohne dass dieser Körper in der analytischen Chemie ausgedehntere Verwendung[1] gefunden hätte, was wohl auf den hohen Preis dieser Verbindung zurückzuführen ist. In neuester Zeit wird jedoch das salzsaure Hydroxylamin von der badischen Anilin- und Sodafabrik um einen verhältnissmässig sehr niederen Preis hergestellt. Mit Hilfe dieses nunmehr in reinem Zustande leicht zu bekommenden Salzes können in vielen Fällen Reductionen verschiedener Verbindungen vorgenommen werden, welche glatt und vollständig verlaufen, so dass sehr günstige Resultate in der quantitativen chemischen Analyse erzielt werden können.

Insbesondere lässt sich das Hydroxylamin zur quantitativen Abscheidung von Silber, Gold etc. mit befriedigendem Erfolge verwenden, wie folgende Analysen zeigen.

I.

Reduction des Silbers aus verschiedenen Silbersalzen.

a) Aus Silbernitrat.

Eine Lösung von Silbernitrat gibt mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt einen weissen Niederschlag; bei Zusatz von Ätzkali oder Ätznatron tritt sofort eine lebhafte Gasentwicklung

[1] Nägeli, Fresenius' Zeitschrift für analyt. Ch. 1884. — Hydroxylamin Verhalten zu Aldehyden u. Ketonen.

auf und gleichzeitig wird das ausgeschiedene Chlorsilber zersetzt. Beim Erwärmen der Lösung ballt sich das freigewordene Silber zusammen und kann leicht mittelst Decantation von dem anhängenden Ätzkali, Kaliumchlorid etc. befreit werden. Nun bringt man das Silber auf ein Filter, wäscht so lange mit heissem Wasser bis eine Probe des Filtrates nach Zusatz von Silbernitrat klar bleibt, trocknet und glüht. Das bisher grau erscheinende geballte Silber schwindet zu einer weissen Masse zusammen und wird nun gewogen.

Die vorgenommene Analyse ergab folgende Resultate: 0·4545*g* Silbernitrat wurden im Wasser gelöst und wie beschrieben reducirt,

berechnet.....0·2886 *g* Silber
gefunden .....0·2885 *g* „

Sollte sich ein Theil des Silbers am Becherglas festgesetzt haben, so kann man selben in Salpetersäure lösen und die Reduction wiederholen.

Das auf diese Weise reducirte Silber kann gesammelt und direct auf Silbernitrat verarbeitet werden.

b) Aus Bromsilber und Jodsilber.

Bromsilber und Jodsilber werden durch salzsaures Hydroxylamin und Ätzkali beim Erwärmen leicht reducirt und ist die Bestimmung des Silbers in derselben Weise wie nach Punkt *a)* durchzuführen.

Die vorgenommenen Analysen ergaben folgende Resultate. Zwei Lösungen mit je 0·5 *g* Silbernitrat wurden gefällt 1. als Bromsilber, 2. als Jodsilber und hierauf reducirt. Es ergab sich folgende Zusammenstellung der berechneten Menge des vorhandenen Silbers und des gefundenen

berechnet.....0·3175 *g* Silber
gefunden 1.....0·3174 *g* „
„ 2.....0·3170 *g* „

c) Aus Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in thioschwefelsaurem Natrium ($Na_2S_2O_3$).

Cl Ag, Br Ag, J Ag lösen sich im Natriumthiosulfat bekanntlich leicht unter Bildung von Silbernatriumthiosulfat.

Die Abscheidung des Silbers aus der wässerigen Lösung dieser Verbindung geschah bisher mittelst Schwefelalkalien als Schwefelsilber oder durch Eintauchen von blanken Kupferstreifen, Erwärmen mit oxalsaurem Eisenoxydulkali oder Ätznatron und Traubenzucker etc.

Beim Erwärmen der Lösung mit Ätznatron und salzsaurem Hydroxylamin geht die Silberabscheidung in kurzer Zeit vor sich. Das Silberpulver setzt sich zu Boden und kann dann nach Punkt *a)* bestimmt werden. Eine Probe des Filtrates darf mit Schwefelammonium keine Trübung geben.

Diese Reductionsmethode ist nicht nur vorzüglich geeignet zur Gewinnung metallischen Silbers aus derartigen Lösungen (Fixirbäder der Photographen etc.), weil das ausgeschiedene Product sofort wieder zu Silbernitrat verarbeitet werden kann, sondern sie verlauft derartig vollständig, dass sie sich zur genauen quantitativen Silberbestimmung in solchen Lösungen verwerthen lässt. Folgende Beleganalysen zeigen die grosse Genauigkeit dieser Methode.

Lösung 1 mit 1 *g* $AgNO_3$ und Lösung 2 mit 1·25 *g* $AgNO_3$ wurden mittelst NaCl gefällt und das entstandene AgCl in thioschwefelsaurem Natrium (Fixirnatron) gelöst. In beiden Lösungen wurde das gefällte Silber direct gewogen

1. berechnet 0·6350 *g* Ag; gefunden 0·637 *g* Ag (100·3%)
2. „ 0·7941 *g* Ag; „ 0·795 *g* Ag (100·1%).

d) Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Kaliumsilbercyanid.

Erwärmt man die Lösung von Kaliumsilbercyanid mit einem Stückchen Ätzkali und salzsaurem Hydroxylamin, so geht die erste Einwirkung unter stürmischer Gasentwicklung vor sich, in Folge deren leicht ein Überschäumen stattfindet. Nach dieser ersten Einwirkung erhitzt man stärker bis zum Kochen und setzt allmälig Ätzkali und kleine Mengen salzsauren Hydroxylamins zu; das Ätzkali muss im Überschuss vorhanden sein.

Wenn bei weiterem Erhitzen keine Silberabscheidung bemerkbar ist und die Flüssigkeit klar erscheint, so sammelt man die Hauptmenge des reducirten Silbers am Filter und prüft einen Topfen des Filtrates mit Schwefelammonium; tritt Schwärzung

oder Bräunung ein, so muss das Filtrat unter weiterem Zusatz der Reagentien auf ein kleines Volumen abgedampft werden; schliesslich verdünnt man und filtrirt den Rest des abgeschiedenen Silbers. Das Filtrat bleibt bei Beendigung der Reaction mit Schwefelammonium klar.

Die Hauptmenge des Silbers etwa 90—98% scheiden sich ziemlich leicht aus der Lösung des Kaliumsilbercyanids ab, während der Rest erst bei starkem Erhitzen und Abdampfen gefällt wird.

Zwei Lösungen mit einem Gehalte von je 0·5 *g* Ag NO_3 wurden mittelst NaCl gefällt und das entstandene Chlorsilber durch Cyankalium zur Lösung gebracht, sodann das Silber einmal direct, das zweitemal als Chlorsilber bestimmt.

1. berechnet 0·3175 *g* Ag; gefunden 0·3150 *g* Ag (99·21%)
2. berechnet 0·422 *g* AgCl; gefunden 0·4215 *g* AgCl (99·87%).

Es sei hier erwähnt, dass diese Methode der Reduction von metallischem Silber aus Cyankalilösungen, wie sie zur Versilberung in Anwendung stehen, technisch gut verwerthbar ist.

II.

Über Methoden der quantitativen Fällung des Goldes, Platins, Quecksilbers aus deren Lösungen, sowie über die Reduction von Kupfer-, Mangan-, Ferro- und Ferricyansalzen etc. mittelst salzsaurem Hydroxylamin sind die Arbeiten im Gange.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(III. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Quercitrin und Quercetin habe ich die Überzeugung gewonnen, dass keine der bisher aufgestellten Formeln dieser Verbindungen sich mit den Thatsachen vollkommen vereinbaren lasse. Obwohl ich nun dieser meiner Überzeugung in der zweiten Abhandlung Ausdruck geliehen habe, habe ich es trotzdem unterlassen, den vielen, schon vorhandenen Formeln eine neue, nicht besser gestützte, hinzuzufügen. Mein Streben ging vielmehr und geht noch jetzt dahin, durch das Studium der Umsetzungen und der Derivate des Quercetins einen Ausdruck für dessen Zusammensetzung zu gewinnen, den man als endgiltig und experimentell allseitig sicher begründet ansehen könnte. Von diesem Endziel bin ich leider noch sehr weit entfernt; doch sind immerhin einige Fortschritte in dieser Richtung zu verzeichnen.

Da ich nun über diesen Gegenstand schon lange nicht publicirt habe, so will ich die fertigen, abgeschlossenen Versuche hiemit der Öffentlichkeit übergeben, ohne mich vorläufig mehr, als nothwendig ist, in theoretische Betrachtungen einzulassen.

Zur Molekulargrösse des Quercetins.

Bei der complicirten, jedenfalls hochmolekularen Zusammensetzung des Quercetins hat die Bestimmung des Molekulargewichtes aus den Derivaten immer etwas Unsicheres und Zweifelhaftes. Es müssten denn ganz besonders günstige Um-

stände vorwalten. In der That bieten die meisten Quercetinderivate keinen auch nur einigermassen sicheren Anhaltspunkt zur Bestimmung der Molekulargrösse der Grundsubstanz. Eine Ausnahme hievon machen bis zu einem gewissen Grade die Acetylderivate des vollständig äthylirten, respective methylirten Quercetins. Aber auch hier ist noch ein Moment der Unsicherheit vorhanden, welches uns nicht gestattet, das Molekulargewicht des Quercetins mit absoluter Sicherheit zu ermitteln.

Wenn man das Quercetin acetylirt, so erhält man ein weisses Acetylderivat. Ist dieser Farbenwechsel an sich schon merkwürdig genug, so haben weitere Versuche gezeigt, dass hier ausser der Ersetzung des Wasserstoffes der Hydroxylgruppen durch Acetyl noch eine andere Reaction statt hat, die die Farbenwandlung von gelb in weiss verursacht. Diese beiden in diesem Falle nebeneinander verlaufenden Reactionen sind wir nämlich zu trennen in der Lage und können sie dann besser beobachten und studiren.

Methyl- respective Äthylquercetin enthält kein freies Hydroxyl mehr, denn sie sind in Kalilauge unlöslich. Und doch besitzen sie noch die den Quercetinderivaten eigenthümliche gelbe Farbe. Die eine Reaction, Ersetzung des Wasserstoffs im Hydroxyl, ist also hier voll und ganz vor sich gegangen und wir können nun mit diesen gelben Producten auch die zweite Reaction vornehmen, indem wir sie durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in weisse Acetylalkylderivate umwandeln.

Der Eintritt von Acetyl in eine organische Verbindung unter Farbenwandlung, ohne dass ein ersetzbarer Hydroxylwasserstoff vorhanden wäre, ist, soviel mir bekannt ist, bisher nur bei chinonartiger Bindung beobachtet worden. Ich habe daher per analogiam dies auch beim Quercetin vorausgesetzt und habe diese meine Vermuthung schon in meiner Abhandlung erwähnt.

Wenn nun diese wahrscheinliche aber trotzdem vorläufig hypothetische Voraussetzung im Folgenden als Grundlage meiner Bestimmung des Molekulargewichtes des Quercetins erscheint, so ist sie anderseits die einzige Hypothese, die in Betracht kommt. Selbst von dieser Voraussetzung abgesehen, ist jedenfalls durch meine Methode der einfachste Ausdruck für die Molekulargrösse des Quercetins sicher und bestimmt gegeben.

Dieses vorausgeschickt, gehe ich nun zur eigentlichen Beschreibung der Methode über.

Durch eine genaue quantitative Bestimmung des Acetyls in den Acetylalkylquercetinen bin ich im Stande den einfachsten Werth für die Molekulargrösse der Acetylalkylquercetine zu bestimmen. Weiterhin kann ich durch die quantitative Bestimmung der Alkylgruppen das Verhältniss des Acetyls zu den Alkylen ermitteln. Ich weiss also mit anderen Worten, wie viele Alkylengruppen ich von dem Molekulargewicht der Alkylquercetine zu subtrahiren habe, um zum einfachsten Ausdruck für das Molekül des Quercetins zu gelangen. Es muss dann noch selbstverständlich nachgewiesen werden, dass nur mit Jodwasserstoffsäure abspaltbare Alkylgruppen in das Quercetinmolekül eingetreten sind, oder besser, dass man durch Jodwasserstoffsäure von den Alkylquercetinen zum Quercetin zuzückgelangen kann. Dieser Nachweis ist ganz besonders wichtig mit Rücksicht auf die erst kürzlich von Zeisel und mir [1] beim Phloroglucin gesammelten Erfahrungen.

Was nun die praktische Ausführung dieser Bestimmung betrifft, so hat es sich fürs Erste darum gehandelt, eine genaue, für diesen speciellen Fall anwendbare Methode der Acetylbestimmung ausfindig zu machen.

Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich ein Verfahren mittels Barythydrat angegeben und habe auch eine nach dieser Methode ausgeführte Acetylbestimmung im Acetylmethylquercetin angeführt. Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchung habe ich mich überzeugt, dass dieses Verfahren, selbst bei grösster Vorsicht, für diesen Zweck nicht genügend genaue Zahlen liefert. In der That ist auch die in der ersten Abhandlung angeführte Acetylbestimmung, welche mit Barythydrat ausgeführt wurde, nicht ganz richtig. Zum Zwecke der Bestimmung der Molekulargrösse konnte ich daher dieses Verfahren nicht anwenden. Glücklicherweise ist die von Liebermann [2] beim Quercetin angewandte Methode auch für die Alkylquercetine brauchbar.

Die Alkylquercetine kann man in concentrirter Schwefelsäure gelöst auf 100° erwärmen und durch Verdünnen mit Wasser

[1] Monatsh. f. Chem. IX. Bd, S. 217.

[2] Berl. Ber. 1884, S. 1680.

quantitativ wiedergewinnen. Die Acetylbestimmung gestaltet sich daher infolge dessen höchst einfach.

Acetylmethyl- respective Acetyläthylquercetin lösen sich schon in der Kälte mit gelber Farbe in der Schwefelsäure auf, die Lösung wird noch einige Zeit auf 50 bis 60° erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Es scheiden sich dann Methyl- respective Äthylquercetin aus, welche auf einem tarirten, bei 100° getrockneten Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann gewogen werden. Die Concentration der Schwefelsäure sowie die angewandte Menge derselben sind genau so, wie sie seinerzeit Liebermann angegeben hat. Die nach dieser Methode beim Acetylmethylquercetin, verschiedener Darstellung, erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

I. 1·6017 *g* bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben 1·4281 *g* Methylquercetin;
II. 2·4096 *g* bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben 2·1510 *g* Methylquercetin;
III.[1] 1·3151 *g* bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben 1·1738 *g* Methylquercetin;
IV.[1] 1·0733 *g* bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben 0·9564 *g* Methylquercetin:
V. 2·6953 *g* bei 100° getrocknetes Acetylmethylquercetin gaben 2·4057 *g* Methylquercetin.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	Mittel
Methylquercetin	89·16	89·26	89·25	89·11	89·25	89·20

Das wiedergewonnene Product wurde durch Schmelzpunkt und Analyse als unzersetztes Methylquercetin charakterisirt.

Ausserdem habe ich noch zur Controle die Verseifung mittels Barythydrat quantitativ vorgenommen. Trotz aller Vorsicht differirten die nach dieser Methode gefundenen Zahlen doch bis zu 1% unter einander. Zwei der bestübereinstimmenden gaben 15·21% und 14·64% Essigsäure. Rechnet man die Essigsäure auf C_2H_2O um und addirt diese Zahl zu 89·20 Methylquercetin, so erhält man im Mittel 99·64%.

So wäre denn der eine Theil meiner Aufgabe für das Methylquercetin erreicht. Aus der Zahl 10·80% C_2H_2O berechnet sich

[1] Aus Rhamnetin dargestellt.

der einfachste Ausdruck für das Molekulargewicht des Acetylmethylquercetins mit 388. Sind, wie ich es als sehr wahrscheinlich halte, zwei Acetylgruppen eingetreten, so verdoppelt sich selbstverständlich diese Zahl. Demgemäss ist das Molekulargewicht des Acetylmethylquercetins sehr wahrscheinlich wenn auch nicht ganz sicher, gleich 776.

Ebenso glatt und ohne Schwierigkeit gestaltete sich diese Bestimmung beim

Acetyläthylquercetin.

Diese Verbindung habe ich bisher noch nicht beschrieben, obwohl ich schon in der ersten Abhandlung erwähnt habe, dass auch Äthylquercetin ein weisses Acetylproduct liefert. Ich will das Versäumniss jetzt nachholen und zugleich diejenige Methode der Darstellung des Äthylquercetins angeben, welche sich im Verlaufe meiner Untersuchungen praktisch am besten bewährt hat. 12 *g* reines Quercetin wurden in 300 cm^3 absoluten Alkohols gelöst, 8 *g* Kali und die entsprechende Menge Jodäthyl hinzugefügt und 4 bis 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es wurde dann weiterhin in einem Intervall von 4 bis 5 Stunden noch zweimal je 4 *g* Kali und die entsprechende Menge Jodäthyl hinzugesetzt. Die weitere Aufarbeitung habe ich bereits mitgetheilt und verweise ich in dieser Beziehung auf meine erste Abhandlung. Ich erhielt beim Einhalten obiger Verhältnisse 62—73% der theoretischen Menge an reinem Äthylquercetin, welches bei der Analyse [1] folgende Zahlen geliefert hat.

0·2410 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5864 *g* Kohlensäure und 0·1370 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel aus den früheren Zahlen
C	66·36	66·40
H	6·32	6·23

[1] Das Äthyl- sowie Acetyläthylquercetin liefern nach Kopfer verbrannt zu niedrige, wenn auch constante Kohlenstoffzahlen. Ähnliches hat Zeisel beim Colchicin (Monatsh. VIII, 557) beobachtet. Quercetin selbst und alle anderen Derivate gaben dieselben Zahlen, ob nun die Analyse nach Kopfer oder mit Kupferoxyd oder mit Bleichromat gemacht wird.

Das Acetylaethylquercetin erhält man, wenn Äthylquercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler erwärmt wird. Dasselbe ist in kaltem absolutem Alkohol nicht leicht löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in Form weisser glänzender Nadeln, deren Schmelzpunkt constant bei 151—153° gefunden wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2292 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5521 *g* Kohlensäure und 0·1272 *g* Wasser;

II. 0·2521 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6057 *g* Kohlensäure und 0·1387 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
C	65·69	65·52	65·60
H	6·16	6·12	6·14

Die bei der Verseifung nach Liebermann erhaltenen Zahlen sind folgende:

I. 2·0105 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·8210 *g* Äthylquercetin;

II. 1·8730 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·6975 *g* Äthylquercetin;

III. 3·8211 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 3·4634 *g* Äthylquercetin;

IV. 3·9205 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 3·5534 *g* Äthylquercetin;

V. 2·6092 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·3674 *g* Äthylquercetin;

VI. 4.4979 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 4·0778 *g* Äthylquercetin;

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	Mittel
Äthylquercetin....	90·57	90·63	90·64	90·63	90·76	90·66	90·65

Auch hier wurde die wiedergewonnene Substanz als Äthylquercetin charakterisirt.

Bezüglich der Acetylbestimmung mittels Barythydrat gilt dasselbe wie beim Acetylmethylquercetin. Das Mittel aus meinen Zahlen war 14·03% Essigsäure. Diese Zahl auf C_2H_2O umgerechnet und zu 90·65 addirt, liefert 100·47%.

Die Zahl 9·35% für C_2H_2O führt auf 449 als den einfachsten Ausdruck für das Molekulargewicht des Acetyläthylquercetins. Wie bereits erwähnt, halte ich es aber für wahrscheinlich, dass zwei Acetylgruppen eintreten, so dass das Molekulargewicht des Acetyläthylquercetins 898 wäre.

Durch diese unter einander gut übereinstimmenden Verseifungszahlen für das Acetylmethyl- und Acetyläthylquercetin war der eine Theil meiner Aufgabe erledigt und es hat sich dann weiterhin darum gehandelt, dass Verhältniss von Acetyl zu Methyl respective Äthyl zu ermitteln. Das hier einzuschlagende Verfahren war in der ausgezeichneten Methoxylbestimmungsmethode Zeisel's [1] gegeben. Ich erhielt nach dieser Methode beim Methylquercetin I 33·86%, II 34·22% CH_3O. Rechnet man aus diesen Zahlen das Verhältniss $C_2H_2O : CH_3O$ im Acetylmethylquercetin, so erhält man als Ausdruck dafür 1:3·79 respective 1:3·83. Wenn nun auch diese Verhältnisszahlen für den speciellen Zweck vielleicht genügen würden, so ist die Differenz im Methoxylgehalt immerhin viel bedeutender, als man sie bisher bei Methoxylbestimmungen nach dieser Methode beobachtet hat. Das Verhältniss 1:4 verlangt nämlich für Methylquercetin circa 36% CH_3O. Dazu kam noch, dass sich auch bei der Äthoxylbestimmung im Acetyläthylquercetin eine, wenn auch geringere Differenz ergab. Ich erhielt beim Acetyläthylquercetin I 38·92%, II 38·52%, III 39·21% C_2H_5O. Die resultirenden Verhältnisszahlen sind 1:3·88, 1:3·84, 1:3·91. Das Verhältniss 1:4 verlangt 40·0% C_2H_5O und es ist daher auch hier eine Differenz von circa 1% zu constatiren. Diese Thatsachen waren jedenfalls auffallend, wenn auch die oben erwähnten Zahlen keine andere Deutung zuliessen, als dass in diesen Verbindungen auf ein C_2H_3O vier C_2H_5O kämen. Dieselbe Erfahrung habe ich auch beim Rhamnetin (Methyl- und zwar wahrscheinlich Dimethylquercetin) gemacht, wie ich es des näheren in der folgenden Abhandlung auseinandersetzen werde. Ja bei Gelegenheit der Untersuchung der eigentlichen Phloroglucinäthyläther von Will und Albrecht haben Zeisel und ich zweimal circa 1·5% weniger Äthoxyl erhalten, als der Theorie entspricht. Die von mir bei den

---

[1] Monatsh. f. Ch., VI., S. 989.

Alkylquercetinen constatirte Thatsache scheint daher bei allen Alkylderivaten von Körpern stattzuhaben, welche einen Phloroglucinrest enthalten.

Ein zufälliger Umstand hat mich auf eine kleine Verbesserung der Zeisel'schen Methode für diesen speciellen Fall gebracht. Während das Rhamnetin, wie bereits erwähnt, keine schön stimmende Zahlen lieferte, ging die Methoxylbestimmung beim Acetylrhamnetin ganz glatt von statten und lieferte die theoretisch verlangten Zahlen. Es wäre nun möglich, dass die sich bildende Essigsäure die Ursache der besseren Zahlen sein könnte. Damit würde es auch stimmen, dass die Differenz beim Acetyläthyl- kleiner ist als beim Methylquercetin.

Ich habe daher die Alkylbestimmungen mit einer Jodwasserstoffsäure unternommen, der ich 6 bis 8 Volumprocent Essigsäureanhydrid hinzugefügt hatte. Thatsächlich haben sich in Folge dessen die Zahlen gebessert, und zwar ganz gleichmässig sowohl beim Methyl- und Acetyläthylquercetin als auch beim Rhamnetin. Ja sogar beim Triäthylphloroglucin konnte ich eine Verbesserung der Äthoxylzahl wahrnehmen.

Es ist wohl selbstverständlich, dass ich mich durch Controlversuche überzeugt habe, dass das Plus nicht von der mit Anhydrid versetzten Jodwasserstoffsäure herrühre.

Die Ursache dieses Ausfalles an CH_3O respective C_2H_5O ist noch nicht aufgeklärt. Ebensowenig kann ich angeben, welche Rolle die Essigsäure bei der Verhütung desselben spielt. Hoffentlich wird das von Zeisel und mir [1] fortgesetzte Studium der Alkylderivate der secundären Formen des Phloroglucins auch einiges Licht über diesen Gegenstand verbreiten.

Die nach dem modificirten Verfahren beim Methylquercetin erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

I. 0·2559*g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·7039*g* Jodsilber
II. 0·2202*g* „ „ „ „ „ 0·6055*g* „
III. 0·2331*g* „ „ „ „ „ 0·6322*g* „

In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel
CH_3O	36·28	36·09	35·78	36·05

[1] Monatsh. f. Ch. IX, S. 217.

Das Verhältniss von $C_2H_2O : CH_3O$ berechnet sich daraus wie 1 : 4·03. Im Acetylmethylquercetin sind daher auf eine Acetylgruppe vier Methylgruppen enthalten.

Weiterhin erhielt ich beim Acetyläthylquercetin folgende Resultate:

I.	0·1844 *g*	bei 100°	getrockneter	Substanz	gaben	0·3822 *g*	Jodsilber
II.	0·2222 *g*	„	„	„	„	0·4579 *g*	„
III.	0·2645 *g*	„	„	„	„	0·5412 *g*	„
IV.	0·1908 *g*	„	„	„	„	0·3978 *g*	„

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Mittel
C_2H_5O	39·68	39·50	39·18	39·90	39·56

Das Verhältniss von $C_2H_2O : C_2H_5O$ ist daher im Acetylaethylquercetin wie 1 : 3·95.

Als einfachen Ausdruck für die Molekulargrösse des Acetylmethylquercetins fanden wir oben 388, während die entsprechende Zahl für das Acetyläthylquercetin 448 war. Subtrahiren wir in dem einen Falle $1C_2H_2O + 4CH_2$, in dem anderen aber $1C_2H_2O + 4C_2H_4$, so erhalten wir als den einfachsten Ausdruck für das Molekül des Quercetins 290 respective 294.

Dass die beiden vom Methyl- und Äthylquercetin abgeleiteten Zahlen unter einander so gut übereinstimmen, beweist fürs Erste die vollkommen analoge Constitution beider Verbindungen, anderseits wird dadurch auch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der zu diesem Resultate führenden Bestimmungen um ein Bedeutendes erhöht.

Eingangs meiner Erörterungen habe ich schon bemerkt, dass zur Giltigkeit dieser Bestimmung noch der Nachweis erforderlich ist, dass nur durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Alkylgruppen in das Quercetinmolekül eingetreten sind. In dieser Beziehung verweise ich auf die folgende Abhandlung, in welcher ich die Darstellung von Quercetin aus Methylquercetin beschreibe.

Wie bereits wiederholt erwähnt, halte ich es per analogiam als sehr wahrscheinlich, dass bei der Umwandlung der gelben Alkylquercetine in weisse Acetylalkylquercetine zwei Acetylgruppen vom Molekül aufgenommen werden. Demgemäss wäre dann das Molekulargewicht des Quercetins 584. Dass dies vorerst doch nur hypothetisch ist, dessen bin ich wohl bewusst, und die

vollkommen sichere Aufklärung und Erkenntniss dieser Reaction soll meine allernächste Aufgabe sein. Wenn wir nun auch durch meine Bestimmung nicht sofort in der Lage sind, eine sichere Formel aufzustellen, so ist doch immerhin die Zahl der in Betracht kommenden Ausdrücke eine viel geringere als ehedem. Gehen wir beispielsweise die von Liebermann und Hamburger gegebene Aufzählung aller zehn für Quercetin aufgestellten Formeln durch, so sehen wir, dass nur Eine der Hauptbedingung, die heute an eine Quercetinformel gestellt werden muss, einigermassen entspricht. Es ist dies die Formel von Löwe $C_{15}H_{12}O_7 = 304$, während die anderen sich zu sehr von 292 oder einem Multiplum davon entfernen. Damit will ich mich aber noch nicht für die Löwe'sche Formel ausgesprochen haben, wie ich überhaupt die Frage nach der wirklichen Formel des Quercetins noch nicht für spruchreif halte.

Zum Schlusse will ich noch kurz einige Versuche erwähnen, die ich angestellt habe, um die Bedenken Liebermann's gegen meine Zahlen bei der quantitativen Zersetzung des Quercitrins zu beheben. Sein Haupteinwand war, dass ich aus verdünntem Alkohol umkrystallisire und bei dieser Reinigungsmethode etwas Quercetin bei Quercitrin bleiben kann. So unwahrscheinlich dies auch sein mag, angesichts meiner zahlreichen Versuche bei Präparaten verschiedener Herkunft und in verschiedenen Stadien der Reinigung, so habe ich doch noch folgende Versuche gemacht.

Tromsdorff'sches Quercitrin wurde viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es lieferte die

Zersetzungszahl	I	63·52%	Quercetin
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt	II	63·66%	„
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt	III	63·62%	„
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt	IV	63·74%	„
weiterhin zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt	V	63·63%	„
Hierauf wurde das Quercitrin dreimal aus Wasser umkrystallisirt und lieferte		63·51%	„

Wie verhält sich dem gegenüber ein Gemisch von Quercitrin und Quercetin. Die Richtigkeit der Liebermann-Hamburger'schen Zahlen vorausgesetzt, müsste mein Quercitrin ungefähr 3% Quercetin enthalten. Ich machte mir nun ein Gemisch von meinem reinen Quercitrin und Quercetin und unterwarf dieses Gemisch derselben Reinigung wie in der früheren Versuchsreihe.

Das ursprüngliche Gemisch lieferte ..... I 66·93% Quercetin;
dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ..... II 67·56% „
dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ..... III 69·2 % „
dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ..... IV 73·4 % „
dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ..... V 79·99% „

Ich glaube, dass diese Zahlen ohne jeden Commentar für die Richtigkeit meiner Bestimmung sprechen.

Ich will nur noch bemerken, dass bei der ersten Versuchsreihe bei der letzten Zersetzung von 70 *g* Quercitrin nur mehr 8 *g* übrig blieben, und dass trotzdem die Zersetzungszahlen constant waren.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(IV. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

Rhamnetin.

Vor einiger Zeit habe ich das Studium des Rhamnetins wieder aufgenommen und zwar ganz besonders mit Rücksicht auf die schon von anderen Forschern hervorgehobenen nahen Beziehungen desselben zum Quercetin. Ich ging dabei von der, durch die in der Literatur vorliegenden experimentellen Daten begründeten Vermuthung aus, dass wir es im Rhamnetin mit dem Anhydrid des Quercetins zu thun haben. Wie indess aus meiner vorläufigen Mittheilung[1] zu ersehen ist, haben meine Versuche sehr bald gezeigt, dass das Verhältniss des Rhamnetins zum Quercetin ein anderes ist. Ein genaues Studium des Rhamnetins und seiner Derivate hat es ermöglicht, die Constitution des Rhamnetins wenigstens insoweit aufzuklären, als man es auf das Quercetin zurückführen konnte.

Das Methylrhamnetin erwies sich nämlich bei genauer Untersuchung, entgegen meiner in der vorläufigen Mittheilung erwähnten Ansicht, doch als identisch mit dem Methylquercetin. Da ich nun anderseits constatiren konnte, dass das Aethylrhamnetin vom Aethylquercetin verschieden ist, so war der Schluss, dass das Rhamnetin selbst ein Methylderivat des Quercetins sei, fast von selbst gegeben. In der That konnte ich daraus

---

[1] Monatsh. f. Chem. VI. S. 889.

durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Quercetin darstellen und die ausgeführten Methoxylbestimmungen haben gezeigt, dass das Rhamnetin, das Molekulargewicht des Quercetins mit 584 angenommen, ein Dimethylquercetin sein muss.

Ich gehe nun zur Beschreibung meiner Versuche über.

Was zunächst die Darstellung des Rhamnetins betrifft, so haben Liebermann und Hörmann[1] dasselbe durch Zersetzung des reinen Xanthorhamnins erhalten. Obwohl ich genau die Vorschrift dieser Autoren befolgt habe, ist es mir doch lange Zeit nicht gelungen, das von ihnen beschriebene Xanthorhamnin aus den Gelbbeeren darzustellen. Erst im letzten Winter ist es mir geglückt, die Verhältnisse auch in dieser Richtung klarzulegen und werde ich nach Vervollständigung meiner diesbezüglichen Versuche noch darauf zurückkommen. Jedenfalls habe ich mich in Bezug auf das Rhamnetin von der Darstellung des reinen Xanthorhamnins mit Erfolg unabhängig gemacht, indem ich das Rhamnetin aus den Beeren direct rein darzustellen gelernt habe.

Zu diesem Behufe werden die Beeren mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt und die Masse dann im Wasser eingetragen, in welchem sich dieselbe vollständig löst. Die in Wasser gelösten Glucoside werden dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen gelben Farbstoffe abfiltrirt und gut gewaschen. Die lufttrockenen Farbstoffe werden mit Alkohol so lange ausgekocht, bis er fast nichts mehr aufnimmt, dann abfiltrirt und getrocknet. Das auf diese Weise dargestellte Rhamnetin ist, wie aus den späteren Versuchen ersichtlich, ganz rein und identisch mit dem von Liebermann und Hörmann[2] aus Xanthorhamnin dargestellten.

Das aus demselben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte

Acetylrhamnetin

zeigt dieselben Eigenschaften, wie sie seinerzeit Liebermann und Hörmann beschrieben haben. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, dem etwas Essigsäure zugesetzt wird, in Form weisser

---

[1] Berl. Ber. XI, S. 1618.

[2] l. c.

Nadeln aus, deren Schmelzpunkt wiederholt constant bei 183 bis 185° (uncorr.) gefunden wurde. Sie enthalten kein Krystallwasser und die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellung ergab folgendes Resultat:

I. 0·2594*g* Substanz gaben 0·5609*g* Kohlensäure und 0·0920*g* Wassser.
II. 0·3338*g* „ „ 0·7217*g* „ „ 0·1220*g* „
III. 0·3657*g* „ „ 0·7887*g* „ „ 0·1415*g* „
IV. 0·2625*g* „ „ 0·5705*g* „ „ 0·1030*g* „

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Mittel
C.....	58·97	58·96	58·82	59·23	59·00
H.....	3·94	4·06	4·29	4·36	4·14

Die von mir gefundenen Zahlen stimmen mit den von Liebermann und Hörmann angegebenen nicht sehr gut überein und ich musste daher die Identität beider Verbindungen bezweifeln. Erst durch die Liebenswürdigkeit Professor Liebermanns, dem ich hiermit meinen besten Dank abstatte, bin ich in die Lage versetzt worden, durch vergleichende Versuche an seinem mir zur Verfügung gestellten Präparat die Identität beider Verbindungen constatiren zu können. Das Product zeigte dasselbe Aussehen wie das von mir dargestellte Acetylderivat und der Schmelzpunkt wurde bei 181 bis 183° (uncorr.) gefunden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2503*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5402*g* Kohlensäure und 0·0960*g* Wasser:

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	58·86
H	4·25

Der Übersichtlichkeit halber stelle ich die von mir (Mittel H.), die von mir am Präparat von Liebermann (H. am Präp. L.) und endlich die von Liebermann und Hörmann (L. u. H.) gefundenen Zahlen zusammen.

	Mittel H.	H. am Präpar. L.	L. u. H.
C	59·00	58·86	60·09
H	4·14	4·25	4·49

Durch diese Analyse ist, wie ich glaube, die Identität dieser beiden Verbindungen nachgewiesen. Da ich in beiden Fällen weniger Kohlenstoff erhielt, möchte ich nur erwähnen, dass ich mit Bleichromat verbrannt habe, so dass zu niedere Kohlenstoffzahlen ausgeschlossen erscheinen. Ausserdem will ich vorgreifend schon hier bemerken, dass die später zu erwähnende Methoxylbestimmung im Acetylrhamnetin Liebermanns auch für die Identität des von mir dargestellten Acetylrhamnetins mit dem von Liebermann und Hörmann spricht.

Die Verseifung wurde nach der neuen Methode von Liebermann[1] vorgenommen und ergab dieselbe bei Körpern verschiedener Darstellung folgendes Resultat:

I. 2·7830*g* bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·8092;
II. 2·3288*g* „ „ „ „ „ 1·5105;
III. 1·4798*g* „ „ „ „ „ 0·9587.

In 100 Theilen:

	I	II	III
Rhamnetin	65·01	64·86	64·72

Um die Constanz der Zusammensetzung des Acetylrhamnetins und damit des Rhamnetins selbst noch sicherer nachzuweisen, habe ich noch folgende Versuche ausgeführt. Reines Rhamnetin wurde dreimal mit siedendem Alkohol ausgekocht und dann in das Acetylderivat umgewandelt und diese Procedur wurde bei ein und derselben Substanz viermal wiederholt, ohne dass sich der Schmelzpunkt oder die Verseifungszahl geändert hätten. Der Schmelzpunkt blieb constant bei 183 bis 185° und die bei der Verseifung erhaltenen analytischen Daten sind folgende:

Beim ersten Versuch erhielt ich 65·22% Rhamnetin,
„ zweiten „ „ „ 65·16% „
„ dritten „ „ „ 65·47% „
„ vierten „ „ „ 64·97% „

Damit ist auch die Constanz der Zusammensetzung dieser Verbindung vollkommen erwiesen.

---

[1] Berl. Ber. XVII, S. 1682.

Das aus dem Acetylderivat durch Verseifung erhaltene Rhamnetin zeigt alle seinerzeit von Liebermann und Hörmann angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0·3418*g* bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·7480*g* Kohlensäure und 0·1179*g* Wasser;
II. 0·2251*g* bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·4957*g* Kohlensäure und 0·0792*g* Wasser;
III. 0·3191*g* bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·7008*g* Kohlensäure und 0·1145*g* Wasser

In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel
C	59·80	60·09	59·89	59·92
H	3·83	4·00	3·98	3·94

Die Differenz zwischen meinen Zahlen und denen von Liebermann und Hörmann ist beim Rhamnetin dieselbe wie beim Acetylrhamnetin. Leider war es mir nicht möglich auch hier die Elementaranalyse des Liebermann'schen Präparates zu wiederholen, doch glaube ich mit dem Nachweise der Identität der Acetylproducte denselben Beweis auch für das Rhamnetin erbracht zu haben.

Behandelt man das Rhamnetin mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl genau in der Weise wie ich es beim Quercetin beschrieben habe, so erhält man das Methylrhamnetin, welches sich bei einer genauen Untersuchung als mit Methylquercetin identisch erwiesen hat. Dass dies der Fall sein könnte habe ich schon aus den Daten von Liebermann und Hörmann geschlossen und habe auch dieser Vermuthung in der vorläufigen Mittheilung Ausdruck gegeben. Anderseits haben mich gewisse kleine Differenzen bewogen, die Identität dieser beiden Verbindungen in derselben Mittheilung zu bezweifeln. Diese Zweifel sind nun, wie weiterhin ersichtlich sein wird, ganz behoben und man kann heute die Thatsache, dass sowohl Rhamnetin als auch Quercetin dasselbe Methylderivat liefern, als experimentell vollkommen sicher festgestellt ansehen.

Das Methylrhamnetin ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol beim Erkalten in

Form sehr schöner, glänzender, gelber Nadeln fast vollständig aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde wiederholt bestimmt und immer constant bei 154 bis 155° gefunden. Liebermann und Hörmann geben für das Methylrhamnetin den Schmelzpunkt 156 bis 157° an. Der Schmelzpunkt des Methylquercetin liegt nach meiner Angabe[1] bei 156 bis 157°. Die Substanz krystallisirt ohne Wasser und die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0·3100*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7226*g* Kohlensäure und 0·1445*g* Wasser;

II. 0·3002*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6967*g* Kohlensäure und 0·1398*g* Wasser;

III. 0·2937*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6825*g* Kohlensäure und 0·1328*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel
C	63·57	63·29	63·37	63·41
H	5·17	5·17	5·02	5·12

Das Mittel aus den von mir beim Methylquercetin gefundenen Zahlen[1] ist für C 63·71 %, für H 4·93 %, so dass in der Zusammensetzung die Identität beider Verbindungen als erwiesen angesehen werden kann.

Auch hier liegt eine Differenz zwischen meinen Zahlen und denen von Liebermann und Hörmann vor. Sie fanden C64·81%, H5·45%.

Kocht man das Methylrhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler, so erhält man genau wie beim Methylquercetin beim Eintragen in Wasser eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und scheidet sich daraus in Form schöner, weisser, glänzender Nadeln aus. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde constant bei 168 bis 169° gefunden, während ich für das Methylacetylquercetin 167 bis 169° angegeben habe.

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1884, S. 83.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·4066*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9363*g* Kohlensäure und 0·1808*g* Wasser;

II. 0·3903*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8965*g* Kohlensäure und 0·1765*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
C	62·80	62·62	62·71
H	4·94	5·02	4·98

Meine Zahlen für das Acetylmethylquercetin waren C: 62·68°, H: 4·90[1]. Es ist also auch hier die gleiche Zusammensetzung beider Verbindungen als erwiesen zu betrachten. Vollends sicher wird die Identität beider Substanzen durch die Verseifung festgestellt. Dieselbe wurde nach der neuen Liebermann'schen Methode mit Schwefelsäure vorgenommen und ergab folgendes Resultat:

I. 1·3151*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 1·1738*g* Methylproduct;

II. 1·0733*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9564*g* Methylproduct.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel bei Acetylmethylquercetin
Methylderivat	89·25	89·11	89·20

Das wieder gewonnene Product wurde durch Schmelzpunkt und Analyse als unzersetztes Methylrhamnetin respective Methylquercetin charakterisirt.

Zur Controle habe ich noch die Verseifung nach dem Barythydratverfahren versucht, doch habe ich auch hier keine sehr gut übereinstimmenden Zahlen bekommen, da sie bis zu 1·5% differirten. Die beststimmenden waren 15·44% und 15·09% Essigsäure. Rechnet man die Essigsäure auf C_2H_2O um und addirt diese Zahl zum gefundenen Methylrhamnetin, so erhält man im Mittel 99·86%.

Wenn nun durch die vorhergehenden Versuche die Identität des Methylrhamnetins und des Methylquercetins genügend sicher

[1] l. c.

festgestellt ist, so habe ich es doch unternommen, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylrhamnetin reines Quercetin darzustellen. Allerdings war noch ein anderer Umstand in dieser Beziehung für mich massgebend. Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich hervorgehoben, dass die Ausbeute an Methylquercetin sehr viel zu wünschen übrig lässt. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Quercetins in alkalischer Lösung war es daher gar nicht ausgeschlossen, dass das sogenannte Methylquercetin nicht vom Quercetin selbst, sondern von einem Zersetzungsproducte desselben derivire. War daher die Darstellung des Quercetins aus dem Methylquercetin schon von diesem Gesichtspunkte aus sehr wichtig, so hat dieselbe durch die in der letzten Zeit von Zeisel und mir[1] beim Phloroglucin gemachten Beobachtungen an Bedeutung gewonnen. In der That wird man bei Phloroglucinalkylderivaten jetzt der Zeisel'schen Bestimmungsmethode nicht entrathen können. Bei sehr complicirten hochmolekularen Abkömmlingen des Phloroglucins wird aber die Alkylbestimmung mit der Rückverwandlung der Alkylderivate in die ursprüngliche Substanz Hand in Hand gehen müssen.

5 *g* aus Rhamnetin dargestelltes Methylquercetin wurden mit der zwanzigfachen Menge Jodwasserstoffsäure 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Quercetin in schön krystallisirtem Zustande wieder aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und nach dem Trocknen mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Acetylproduct umgewandelt.

Das Acetylproduct krystallisirt aus Alkohol in schönen weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 191 bis 193° lag. Die Verseifung nach Liebermann mit Schwefelsäure gab folgendes Resultat:

1·1376 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6637 *g* Quercetin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel für Acetylquercetin[2]
Quercetin.....	58·34	58·73

[1] Monatsh. f. Chemie 1888, S. 217.

[2] Berl. Ber. XVII, S. 1682.

Die bei der Verseifung erhaltene Substanz zeigte alle Eigenschaften des Quercetins und lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3762*g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·8184*g* Kohlensäure und 0·1122*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel für Quercetin
C	59·33	59·44
H	3·31	3·39

Es ist also kaum einem Zweifel unterworfen, dass sich hier Quercetin gebildet hat. Auf diesen Versuch gestützt, kann das Methylquercetin bestimmt als Derivat des noch unzersetzten Quercetins angesprochen werden. Ausserdem darf es als erwiesen betrachtet werden, dass ausser den durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren, keine weiteren Methylgruppen in das Quercetinmolekül eingetreten sind. Wäre dies nicht der Fall, so würde meinem in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Versuche zur Bestimmung der Molekulargrösse des Quercetins jede experimentelle Grundlage fehlen.

Bei der vollständigen Analogie des Methyl- und Aethylquercetins gilt das hier vom Methylquercetin Gesagte selbstverständlich auch für das Aethylquercetin.

Im Gegensatz zum Methylrhamnetin erwies sich das Aethylrhamnetin als eine bestimmt vom Aethylquercetin verschiedene Substanz. Dieselbe wird erhalten, wenn man das Rhamnetin genau in derselben Weise mit Kaliumhydroxyd und Jodaethyl behandelt, wie ich sie bei der Darstellung des Aethylquercetins beschrieben habe.

Das Aethylrhamnetin ist in kaltem Alkohol nicht gerade leicht löslich. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe beim Erkalten in Form schöner gelber Nadeln aus, welche bei 106 bis 108° schmolzen und nicht den Habitus der Krystalle des Aethylquercetins zeigen. Dieses Product wurde wiederholt dargestellt und gereinigt, ohne dass der Schmelzpunkt sich geändert hätte. Da nun der Schmelzpunkt des Aethylquercetins bei 120 bis 122° gefunden wurde[1], so liegt hier eine Differenz vor, die auf eine

[1] Monatsh. f. Chemie 1884, S. 76.

Verschiedenheit beider Substanzen schliessen lässt; dieser Schluss wird auch durch die Analyse[1] gestützt.

0·1976*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4767*g* Kohlensäure und 0·1090*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Aethylquercetin
C	65·78	66·40
H	6·13	6·23

Das Aethylrhamnetin lässt sich auch acetyliren und zwar erhält man merkwürdigerweise ein Acetylaethylrhamnetin, welches fast denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das Acetylaethylquercetin. Er wurde bei 155 bis 157° gefunden, während der des Acetylaethylquercetins bei 151 bis 153° liegt[2]. Doch zeigt hier die Zusammensetzung genau dieselbe Differenz wie beim Aethylrhamnetin. Überdies kann durch Verseifung daraus das Aethylrhamnetin vom Schmelzpunkt 106 bis 108° immer wieder gewonnen werden, so dass man trotz des nahezu identischen Schmelzpunktes die beiden Substanzen doch als verschieden ansehen muss.

I. 0·2515*g* bei 100° getrocknet gaben 0·5972*g* Kohlensäure und 0·1390*g* Wasser;
II. 0·3334*g* bei 100° getrocknet gaben 0·7932*g* Kohlensäure und 0·1821*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Acetylaethylquercetin
C	64·76	64·88	65·60
H	6·13	6·07	6·14

Die Verseifung nach Liebermann konnte hier nicht vorgenommen werden, da das Aethylrhamnetin bei 100° nicht getrocknet werden kann, ohne wenigstens theilweise zu schmelzen. Eine andere weniger genaue Methode konnte ich aber wegen

---

[1] Auch hier liefert, analog wie beim Quercetin, das Aethyl-, sowie das Acetylaethylrhamnetin, im Gegensatz zu den anderen Derivaten, nach Kopfer niedere, wenn auch constante Zahlen für den Kohlenstoff.

[2] Siehe vorhergehende Abhandlung.

der zu erwartenden geringen Differenz gegen die Zahlen des Acetylaethylquercetins nicht anwenden.

So ist denn hiemit sicher nachgewiesen, dass Rhamnetin und Quercetin identische Methylderivate liefern, während die Aethylabkömmlinge verschieden sind. Die Erklärung dieser Thatsache ist sehr einfach und drängt sich Einem fast von selbst auf. Das Rhamnetin muss selbst schon ein theilweise methylirtes Quercetin sein, so dass wir dann im Aethylrhamnetin ein theilweise aethylirtes, theilweise methylirtes Quercetin vor uns hätten. Inwieweit sich mit dieser Ansicht alle bisher über Rhamnetin und Quercetin bekannten Thatsachen vereinbaren lassen, soll Gegenstand unserer jetzigen Betrachtung sein.

Was zunächst die Elementaranalysen des Rhamnetins und Acetylrhamnetins betrifft, so ist die Differenz im Kohlenstoffgehalt gegen Quercetin und Acetylquercetin circa 0·8 %. Bedenkt man, dass Methylquercetin, welches, die Molekulargrösse des Quercetins mit 584 angenommen, acht Methylgruppen besitzt, beiläufig 4 Procent Kohlenstoff mehr enthält als Quercetin, so sieht man, dass die Zahlen des Rhamnetins ganz gut auf die Formel eines Dimethylquercetins stimmen könnten.

Rhamnetin muss, 584 für Quercetin vorausgesetzt, als Dimethylquercetin das Molekulargewicht 612 besitzen; anderseits wird es acht Acetylgruppen aufnehmen, da Quercetin deren zehn bindet. Die Molekulargrösse des Acetylrhamnetin müsste demgemäss $612 + 8 \cdot 42 = 948$ sein. Rechnet man danach die bei der Verseifung nach Liebermann theoretisch zu erwartende Menge Rhamnetins, so erhält man 64·56 %, während das Mittel aus meinen sieben Bestimmungen 65·05 % beträgt.

Obwohl nun die bisher bekannten Thatsachen mit der Annahme, dass das Rhamnetin ein Methylquercetin sei, ganz gut übereinstimmen, so habe ich doch diese Ansicht durch weitere Versuche stützen zu müssen geglaubt.

Fürs Erste habe ich im Acetylrhamnetin nach Zeisel's Methode die durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren Methylgruppen quantitativ bestimmt. Ich erhielt folgendes Resultat:

I. 0·4408*g* bei 100° getrockneten Acetylproductes gaben 0·2102*g* Jodsilber;

II. 0·2564*g* bei 100° getrockneten Acetylproductes gaben 0·1296*g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
CH_3O.....	6·29	6·66	6·47

Für das Molekulargewicht 948 und zwei Methoxylgruppen berechnet sich 6·54% CH_3O.

Ich bemerke übrigens, dass beim Acetylrhamnetin die Methoxylbestimmung ganz ohne jede Schwierigkeit vor sich geht und dass ich hier den Zusatz von Essigsäureanhydrid entbehren konnte. In der That war es gerade dieser Umstand, der mich darauf gebracht hat, beim Methyl- und Aethylquercetin sowie auch beim Rhamnetin eine mit Essigsäureanhydrid versetzte Jodwasserstoffsäure anzuwenden. Ob aber hier, ausser der geringen Menge gebildeter Essigsäure, nicht noch andere Umstände dieses günstige Resultat bewirken, kann ich nicht entscheiden.

Die mit dem mir von Professor Liebermann gütigst zur Verfügung gestellten Acetylrhamnetin ausgeführte Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·3082*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1426*g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel aus meinen Zahlen
CH_3O.....	6·10	6·47

Über die Identität beider Verbindungen kann daher kein Zweifel herrschen.

Nicht so einfach und glatt gestaltet sich die Methoxylbestimmung beim Rhamnetin selbst. Auch hier hatte ich genau mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen wie beim Methyl- und Aethylquercetin, aber schliesslich erhielt ich beim Rhamnetin bei Anwendung von Anhydrid und Jodwasserstoffsäure Zahlen, welche den beim Acetylrhamnetin gefundenen vollkommen entsprechen. Die Thatsache, dass diese Zahlen unter einander übereinstimmen, scheint mir nicht unwichtig, weil dadurch die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Werthe beim Methyl- und Aethylquercetin erhöht wird.

Die analytischen Daten sind folgende:

I. 0·2065*g* bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·1552*g* Jodsilber;

II. 0·1953*g* bei 110—120° getrockneter Substanz gaben 0·1447*g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Mittel
CH_3O.....	9·91	9·77	9·84

Das Molekulargewicht 612 verlangt für zwei Methoxylgruppen 10·13% CH_3O.

Dass auch hier ein Biancoversuch mit dem Gemisch von HJ und Anhydrid vorgegangen ist, braucht wohl nicht erst erwähnt zu werden.

Schliesslich habe ich es nicht unterlassen, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Rhamnetin selbst, Quercetin darzustellen, um dem Einwand zuvorzukommen, dass das Quercetin, respective Methylquercetin sich erst durch Einwirkung von alkoholischem Kali und nachherigem Methyliren aus Rhamnetin bilde. Die Darstellung, Reinigung und Acetylirung des gebildeten Quercetins geschah ganz auf dieselbe Weise, wie ich sie oben beim Methylquercetin beschrieben habe.

Das Acetylderivat schmolz bei 191 bis 194° und die Verseifung ergab folgendes Resultat:

4·4652*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·6155*g* Quercetin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel für Aethylquercetin[1]
Quercetin.....	58·57	58·73

Das wiedergewonnene Quercetin wurde noch ins Bromproduct umgewandelt, dessen Schmelzpunkt wie früher bei 233 bis 235° gefunden wurde.

So wäre denn Rhamnetin bestimmt und sicher als Methylquercetin charakterisirt und zwar als Dimethylquercetin, wenn für das Quercetin das Molekulargewicht 584 angenommen wird.

---

[1] Berl. Ber. XVII, S. 1682.

Bei dieser einfachen Beziehung beider Verbindungen könnte vielleicht die Art meiner Beweisführung als zu weitläufig erscheinen. Allein mit Rücksicht auf die complicirte, hochmolekulare Zusammensetzung des Quercetins sowie des Rhamnetins, glaubte ich mich durch zahlreiche wiederholte Versuche gegen jeden Irrthum sichern zu müssen und darin wird mir jeder Kenner der einschlägigen Literatur, wie ich glaube, Recht geben.

Da unsere Vorstellungen über die Constitution und Zusammensetzung des Quercetins leider noch immer mangelhaft und unvollkommen sind, so muss die Bestimmung des Ortes, wo die Methylirung stattgefunden hat, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Doch möchte ich schon heute mit aller Reserve aus der Thatsache, dass das Rhamnetin bei der Methoxylbestimmung nicht sehr gute Zahlen liefert, schliessen, dass es ein wenigstens theilweise im Phloroglucinrest methylirtes Quercetin darstellt. Jedenfalls werden sich erst nach Feststellung dieser Thatsachen synthetische Versuche zur Darstellung des Rhamnetins aus Quercetin mit einiger Aussicht auf Erfolg anstellen lassen.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate

(III. Abhandlung)

von

M. Hönig und **L. Jesser.**

Aus dem technologischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

I. Über Lävulose.

Vor kurzem hat der Eine von uns, in Gemeinschaft mit St. Schubert,[1] die Darstellung der krystallisirten Lävulose aus Inulin beschrieben und gezeigt, dass unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln die Gewinnung dieser Zuckerart im krystallisirten Zustande keinerlei Schwierigkeiten bietet. Wir haben nun, gestützt auf diese Darstellungsmethode, grössere Mengen von vollkommen reinen, krystallisirten Fruchtzucker gewonnen und mit demselben einige wichtige Eigenschaften der Lävulose, in erster Linie ihr specifisches Drehungsvermögen und das Kupferreductionsvermögen endgiltig festzustellen versucht.

Der von uns eingehaltene Gang bei der Darstellung des Fruchtzuckers aus Inulin ist, kurz wiederholt, der folgende: Aus einer abgewogenen Menge reinen Inulins wird mit Hilfe einer halbpercentigen Schwefelsäure eine ungefähr 18- bis 20percentige Lösung hergestellt, diese im Maximum eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digerirt, hierauf mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze abgesättigt, filtrirt und das Filtrat auf einem mässig angeheizten Wasserbade sehr langsam zum Syrup eingeengt.

Auf diese Weise erhält man einen nur wenig gelb gefärbten Syrup, der beim zwei- bis dreitägigen Stehen über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum sehr zähflüssig wird und beim nach-

[1] Monatsh. f. Chemie. 1887. 553.

herigen Einrühren einiger fertiger Krystalle schon nach kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die sich unter dem Mikroskop als aus langen, nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt erweist. In dünnen Lagen schiessen die Krystalle in prachtvoll wawellitartig angeordneten Gruppen an, während in compacteren Massen die Substanz an ihrer Oberfläche ein mehr warzenförmiges Aussehen gewinnt.

Diese aus der wässerigen Lösung direct erhältlichen Krystalle stellen jedoch keine wasserfreie Lävulose dar. Mehrere, mit derartig gewonnenen Proben, angestellte Versuche zeigten stets, dass die Substanz wasserhaltig war, und die bei den Krystallwasserbestimmungen erhaltenen Werthe entsprechen am besten einem Körper von der Zusammensetzung $2\,(C_6\,H_{12}\,O_6) + H_2O$.

Für diese Bestimmungen wurde die Krystallmasse durch scharfes Abpressen zwischen Leinwand und Papier von dem noch anhaftenden Syrup möglichst vollständig befreit und hierauf im Vacuum bei 100° C. etwa zwei Stunden lang getrocknet. Die während dieser Zeit abgegebene Wassermenge entspricht fast genau der früher angegebenen Zusammensetzung. Bei weiter fortgesetztem Trocknen verliert die Substanz jedoch fortwährend noch geringe Mengen an Wasser unter gleichzeitiger Gelbfärbung, ein Beweis, dass dann Zersetzung einzutreten beginnt.

Zwei, in der angegebenen Weise ausgeführte Bestimmungen lieferten folgende Werthe:

1. 2·1146 *g* Substanz verloren 0·1038 *g* Wasser
2. 1·2367 *g* „ „ 0·0626 *g* „

	1.	2.	berechnet
Wasser . . .	4·91 %	5·06 %	4·76 %

Die wasserhaltigen Krystalle verlieren schon beim Stehenlassen über Schwefelsäure im Exsiccator einen Theil ihres Wassers.

Handelt es sich um die Darstellung von wasserfreier krystallisirter Lävulose, so werden von der wasserhaltigen Krystallmasse oder dem zähflüssigen Syrup je 50 *g* in 200 *cc* käuflichem absolutem Alkohol am Rückflusskühler heiss gelöst, die Lösungen nach dem Erkalten und 24 Stunden langem Stehenlassen klar abgegossen und, nachdem man einige Kryställchen von reinem Fruchtzucker eingetragen, in einem bedeckten Becherglase sich selbst überlassen. Nach wenigen Tagen beginnt die krystallinische

Ausscheidung und wenn dieselbe keine bemerkbare Zunahme mehr erfährt, werden die Krystalle an der Pumpe auf einem Trichter abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Wenn man nach dem im Vorstehenden angegebenen Wege operirt, so bietet die Darstellung chemisch reiner Lävulose im krystallisirten Zustande kaum grössere Schwierigkeiten, als jene des krystallisirten Traubenzuckers. Bezüglich der krystallographischen Eigenschaften des wasserfreien Fruchtzuckers verweisen wir auf die früher citirte Abhandlung.

Specifische Drehung der wasserfreien Lävulose.

Wenn man von einer grösseren Anzahl von Bestimmungen über das specifische Drehungsvermögen der Lävulose, die von Dubrunfaut, Neubauer, Jodin, Prantl, Kiliani, Allihn und Dragendorff ausgeführt wurden, absieht, weil denselben in keinem Falle ganz reine Substanz zu Grunde lag, so besitzen wir bisher nur in der von Dr. A. Herzfeld ausgeführten Untersuchung[1] die einzige Arbeit, welche diese Eigenschaft des Fruchtzuckers an möglichst gereinigtem Material und unter Berücksichtigung aller Momente, die bei der Bestimmung des Drehungsvermögens von Einfluss sind, festzustellen versucht hat. Später hat dann H. Winter in einer Arbeit „Einiges über Lävulose“[2] die Angaben Herzfeld's im Grossen und Ganzen bestätigt und weiters den Nachweis geführt, dass dem aus Invertzucker abgeschiedenen Fruchtzucker das gleiche Drehungsvermögen, wie dem aus Inulin gewonnenen, zukommt. Beide finden für das Ablenkungsvermögen der Lävulose einen viel kleineren Werth, als die meisten früher genannten Beobachter aus ihren Untersuchungen abgeleitet haben und dieser Umstand gibt Winter Veranlassung unter Vorbehalt unsere bisherige Annahme über die Zusammensetzung des Invertzuckers als nicht ganz zutreffende und darum der Berichtigung bedürftige hinzustellen. Wir kommen auf diesen Gegenstand noch später zurück und wollen jetzt nur noch bemerken, dass Herzfeld sowohl, wie Winter, die Lävulose zwar im krystallisirten, aber nebstbei

---

[1] Zeitschr. d. Vereines f. d. Rübenzuckerindust. Deutschlands 1884. 430.

[2] Zeitschr. d. Vereines f. d. Rübenzuckerindust. Deutschlands 1887. 796.

auch sehr zerfliesslichem Zustande bei ihren Darstellungen erhielten und aus diesem Grunde niemals die gewonnene feste Lävulose als Ausgangsmaterial für ihre Bestimmungen verwendeten, sondern einen Syrup derselben, in welchem sie mittelst Elementaranalyse die Menge des Fruchtzuckers feststellten, nachdem sie bei ihren Versuchen auch gefunden hatten, dass Bestimmungen der Trockensubstanz hier nicht zum Ziele führen.

Ganz abgesehen davon, dass dadurch den Bestimmungen, die Herzfeld und Winter ausgeführt haben, ein gewisser Grad von Unsicherheit innewohnt, geht aus diesem Umstande gleichzeitig auch die Verschiedenheit der von den Genannten und uns dargestellten Lävulosepräparaten hervor, da unsere Substanz wochen- und monatelang der gewöhnlichen Atmosphäre ausgesetzt werden kann, ohne auch nur im geringsten die Neigung zum Zerfliessen zu zeigen.

Es schien uns daher geboten, mit reiner Lävulose in der Form, wie sie nach unserem Verfahren erhalten werden kann, die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens zu wiederholen.

Der Apparat, mit dem die Polarisationen ausgeführt wurden, ist ein aus der Werkstätte von Schmidt und Haensch in Berlin hervorgegangenes, grosses Laurent'sches Polaristrobometer, genau in der Weise ausgeführt, wie es seinerzeit von Landolt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1883, 121 in allen Einzelheiten beschrieben worden ist.

Die Länge des mit Wasserkühlung versehenen Beobachtungsrohres wurde auf Grund einer im chemischen Laboratorium des Vereines für die Rübenzucker-Industrie des D. R. in Berlin ausgeführten Messung zu 399·985 *mm* als Mittel aus vier Bestimmungen bei 18° C. ermittelt. Zur Bestimmung der Temperatur diente ein in 0·2° C. getheiltes Normalthermometer und als Lichtquelle die bekannte Muencke'sche Lampe für Natriumlicht.

Die für die Ermittlung des Drehungsvermögens nothwendigen Bestimmungen wurden genau so durchgeführt, wie es Landolt in seinem Buche „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen etc." beschreibt, und es sei nur noch hinzugefügt, dass jede Drehung das Mittel von 5 bis 10 Ablesungen darstellt.

Das specifische Gewicht der Lösungen, bezogen auf Wasser von 4°C., wurde nach der Formel $d_4^t = \frac{F}{W}(Q-\delta)+\delta$ berechnet, in welcher

F das Gewicht der Flüssigkeit im Pyknometer bei $t°$,
W das Gewicht des Wassers im Pyknometer bei $t°$,
Q die Dichte des Wassers bei $t°$ (diejenige bei $4° = 1$ gesetzt),
δ die Dichtigkeit der Luft ($= 0{\cdot}00119$) bedeutet.

Die Berechnung des specifischen Drehungsvermögens geschah nach der Formel $\alpha(D) = \frac{100.\alpha}{l.p.d}$, und hier bedeutet:

α den beobachteten Ablenkungswinkel,
p den Procentgehalt an activer Substanz in Gewichtsprocenten,
l die Länge der Flüssigkeitssäule in Decimetern und
d das specifische Gewicht der Lösung.

Die zur Untersuchung verwendete Lävulose stellte immer ein durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gewonnenes, rein weisses, vollkommen aschenfreies Präparat dar, welches durch Liegenlassen im Vacuum über Schwefelsäure völlig vom anhaftenden Alkohol befreit und stets direct genau gewogen wurde. Verbrennungen, die mit derart hergestellten Producten wiederholt ausgeführt wurden, zeigten übereinstimmend die der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ entsprechenden Werthe.

I.

$2{\cdot}5075$ g Substanz gelöst in $50{\cdot}215$ g Wasser; $p = 4{\cdot}7541$
$t = 12°$, $F = 17{\cdot}8199$, $W = 17{\cdot}3731$, $d_4^{12} = 1{\cdot}02522$,
$l = 399{\cdot}965$ mm, $\alpha = -18{\cdot}4$
$(\alpha)D = -94{\cdot}352$.

II.

$10{\cdot}0069$ g Substanz gelöst in $100{\cdot}069$ g Wasser; $p = 9{\cdot}0870$
$t = 12{\cdot}9°$, $F = 18{\cdot}0181$, $W = 17{\cdot}3735$, $d_4^{12.9} = 1{\cdot}03635$
$\alpha = -35{\cdot}908$, $l = 399{\cdot}967$ mm
$(\alpha)D = -95{\cdot}295$
$t = 15{\cdot}4°$, $F = 18{\cdot}0036$, $W = 17{\cdot}3724$, $d_4^{15.4} = 1{\cdot}03538$
$\alpha = -35{\cdot}21$, $l = 399{\cdot}975$ mm
$(\alpha)D = -93{\cdot}526$

$t = 20{\cdot}2°$, $F = 17{\cdot}9888$, $W = 17{\cdot}3583$, $d_4^{20.2} = 1{\cdot}03442$
$\alpha = -34{\cdot}01$, $l = 399{\cdot}992\,mm$
$(\alpha)D = -90{\cdot}418$
$t = 30{\cdot}4°$, $F = 17{\cdot}9387$, $W = 17{\cdot}3187$, $d_4^{30.4} = 1{\cdot}03371$
$\alpha = -31{\cdot}376$, $l = 400{\cdot}027\,mm$
$(\alpha)D = -83{\cdot}468$
$t = 39{\cdot}9°$, $F = 17{\cdot}8811$, $W = 17{\cdot}2681$, $d_4^{39.9} = 1{\cdot}03005$
$\alpha = -28{\cdot}9$, $l = 400{\cdot}06\,mm$
$(\alpha)D = -77{\cdot}157$.

III.

15·5003 *g* Substanz in 74·890 *g* Wasser gelöst; $p = 17{\cdot}1421$
$t = 15{\cdot}4°$, $F = 18{\cdot}6094$, $W = 17{\cdot}3714$, $d_4^{15.4} = 1{\cdot}07024$
$\alpha = -70{\cdot}37$, $l = 399{\cdot}975\,mm$
$(\alpha)D = -95{\cdot}867$
$t = 20{\cdot}2°$, $F = 18{\cdot}5864$, $W = 17{\cdot}3594$, $d_4^{20.2} = 1{\cdot}06895$
$\alpha = -67{\cdot}947$, $l = 399{\cdot}992\,mm$
$(\alpha)D = -92{\cdot}524$
$t = 35{\cdot}2°$, $F = 18{\cdot}4958$, $W = 17{\cdot}2925$, $d_4^{35.2} = 1{\cdot}06323$
$\alpha = -60{\cdot}218$, $l = 400{\cdot}043\,mm$
$(\alpha)D = -82{\cdot}572$

IV.

12·6515 *g* Substanz gelöst in 49·820 *g* Wasser; $p = 20{\cdot}2446$
$t = 12°$, $F = 18{\cdot}8644$, $W = 17{\cdot}3765$, $d_4^{12} = 1{\cdot}08503$
$\alpha = -86{\cdot}81$, $l = 399{\cdot}965\,mm$
$(\alpha)D = -98{\cdot}775$

V.

15·6376 *g* Substanz gelöst in 50·890 *g* Wasser; $p = 23{\cdot}4979$
$t = 9°$, $F = 19{\cdot}1303$, $W = 17{\cdot}3813$, $d_4^{9} = 1{\cdot}10029$
$\alpha = -104{\cdot}944$, $l = 399{\cdot}954\,mm$
$(\alpha)D = -101{\cdot}487$
$t = 14{\cdot}4°$, $F = 19{\cdot}1096$, $W = 17{\cdot}3736$, $d_4^{14.4} = 1{\cdot}09896$
$\alpha = -100{\cdot}75$, $l = 399{\cdot}973\,mm$
$(\alpha)D = -97{\cdot}544$
$t = 20{\cdot}6°$, $F = 19{\cdot}0832$, $W = 17{\cdot}3570$, $d_4^{20.6} = 1{\cdot}09730$
$\alpha = -96{\cdot}496$, $l = 399{\cdot}994\,mm$
$(\alpha)D = -93{\cdot}562$

$t = 33{\cdot}5°$, $F = 18{\cdot}9794$, $W = 17{\cdot}3032$, $d_4^{33.5} = 1{\cdot}09092$
$\alpha = -86{\cdot}443$, $l = 400{\cdot}038\ mm$
$(\alpha)D = -84{\cdot}294$
$t = 44{\cdot}6°$, $F = 18{\cdot}8933$, $W = 17{\cdot}2370$, $d_4^{44.6} = 1{\cdot}08819$
$\alpha = -78{\cdot}646$, $l = 400{\cdot}075\ mm$
$(\alpha)D = -76{\cdot}877$.

VI.

23·0735 *g* Substanz gelöst in 35·567 *g* Wasser; $p = 39{\cdot}3379$
$t = 16{\cdot}6°$, $F = 20{\cdot}4276$, $W = 17{\cdot}3690$, $d_4^{16.6} = 1{\cdot}14789$
$\alpha = -181{\cdot}78$, $l = 399{\cdot}983\ mm$
$(\alpha)D = -100{\cdot}645$.

Zur besseren Übersicht stellen wir die beobachteten Werthe in der folgenden Tabelle zusammen:

Procentgehalt *p*	Temperatur *t*	specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)D$
4·7541	12 °C.	— 94·352
9·0870	12·9	— 95·295
9·0870	15·4	— 93·526
9·0870	20·2	— 90·418
9·0870	30·4	— 83·468
9·0870	39·9	— 77·157
17·1421	15·4	— 95·867
17·1421	20·2	— 92·524
17·1421	35·2	— 82·572
20·2446	12·0	— 98·775
23·4979	9·0	—101·487
23·4979	14·4	— 97·544
23·4979	20·6	— 93·562
23·4979	33·5	— 84·294
23·4979	44·6	— 76·877
39·3379	16·6	—100·645

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, dass sich, wie dies auch schon Herzfeld gefunden hat, das Drehungsvermögen der Lävulose mit der Temperatur stark ändert. Es nimmt mit steigender Temperatur ab.

Trägt man die für ein und dieselbe Concentration bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Werthe in ein Coordinatennetz ein, so findet man, dass sich die Punkte durch eine gerade Linie verbinden lassen, d. h. dass die Zu- und Abnahme der Drehung proportional der Temperatur ist und ferner ergibt sich, dass die für verschiedene Concentrationen eingezeichneten Linien nahezu parallel mit einander verlaufen. Es lässt sich demzufolge ganz allgemein die Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen und der Temperatur durch eine Gleichung von der Form $(\alpha)_D^t = a + bt$ darstellen. Rechnet man nun aus den zwei Beobachtungsreihen, für welche die meisten Beobachtungen vorliegen, nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe für a und b, so erhält man

für $p = 9{\cdot}0870$, $(\alpha)_D^t = -103{\cdot}924 + 0{\cdot}67142\ t$

„ $p = 23{\cdot}4979$, $(\alpha)_D^t = -107{\cdot}651 + 0{\cdot}691995\,t$

Für b findet man, in Übereinstimmung mit der bei der graphischen Darstellung gemachten Wahrnehmung, aus beiden Gleichungen einen nahezu gleich grossen Werth, so zwar, dass man sagen kann, die Drehung der Lävulose nimmt mit steigender Temperatur für jeden Grad bei verschiedenem, zwischen 9 und 23·5 gelegenen Procentgehalte im Mittel um 0·681 Kreisgrade ab. Bei unseren späteren Berechnungen haben wir jedoch für b stets den Werth 0·67142 beibehalten, weil die entsprechende Gleichung die beste Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergibt.

Mit Hilfe der eben entwickelten Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen und der Temperatur lässt sich nun sehr leicht die Abhängigkeit der specifischen Ablenkung des Fruchtzuckers in wässerigen Lösungen von der Menge des Lösungsmittels feststellen.

Für die in den Versuchen angewendeten Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) rechnen sich zunächst für die Temperatur von 20° C. folgende Drehungen:

q	$(\alpha)_D^{20}$
95·2459	89·400°
90·9130	90·496
82·8579	92·659
79·7554	93·404
76 5026	94·039
60·6626	98·362

Beim Eintragen dieser Werthe in ein Coordinatennetz erhält man wieder eine gerade Linie und es kann daher die Beziehung zwischen der specifischen Drehung und dem Procentgehalt des Lösungsmittels durch die Formel $(\alpha)_D = A + Bq$ ausgedrückt werden. Aus den oben zusammengestellten Versuchsergebnissen gewinnt man mit der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichung:

$$(\alpha)_D^{20} = -113{\cdot}9635 + 0{\cdot}25831\,q$$

als Ausdruck der Veränderlichkeit der specifischen Rotation des Fruchtzuckers in wässerigen Lösungen. Nachdem A in der vorstehenden Gleichung die specifische Ablenkung der reinen Substanz bedeutet, so ergibt sich demnach, dass das specifische Drehungsvermögen der reinen wasserfreien Lävulose bei 20° C. zu —113·96 angenommen werden muss.

Mit Zugrundelegung dieses Werthes findet man zwischen Beobachtung und Rechnung folgende Übereinstimmung:

q	$(\alpha)_D^{20}$	
	gefunden	berechnet
95·2459	—89·400	—89·360
90·9130	—90·496	—90·479
82·8579	—92·659	—92·560
79·7554	—93·404	—93·361
76·5026	—94·039	—94·202
60·6626	—98·362	—98·294

Die grösste Differenz zwischen den gefundenen und beobachteten Werthen beträgt 0·17 Procent.

Es rechnen sich ferner für einen Procentgehalt (p) von 5, 10, 20, 30, 40 Lävulose bei 20° C. folgende Zahlen:

p	$(\alpha)_D^{20}$	
	nach Hönig u. Jesser	nach Herzfeld
5	—89·424	—
10	—90·716	—69·67
20	—93·299	—70·59
30	—95·882	—71·02
40	—98·465	—71·97

Wir haben in der vorstehenden Zusammenstellung neben den von uns gefundenen Werthen auch jene angeführt, welche Herzfeld in seiner Arbeit für die reine Lävulose unter den gleichen Bedingungen ermittelt hat. Es zeigen sich beim Vergleiche auf-

fällig grosse Differenzen, unsere Werthe sind durchwegs bedeutend höher und Herr Dr. Herzfeld, der über unser Ansuchen die Güte hatte, mit einer kleinen Probe unseres Präparates eine Bestimmung vorzunehmen, gelangte zu gleich hohen Zahlenwerthen. Herr Dr. Herzfeld glaubt nun, einer brieflichen Mittheilung nach, von der er uns gestatten möge hier Gebrauch zu machen, die Ursache dieser Verschiedenheiten darin zu finden, dass die von ihm und uns gewonnene Lävulose zwei verschiedene Modificationen eines links drehenden Zuckers darstellen, während wir vielmehr der Ansicht sind, in beiden Fällen liege derselbe Zucker vor, nur erscheine derselbe nach der von Herzfeld eingehaltenen Reinigungsmethode noch mit grösseren Antheilen von rechts drehenden Inulinderivaten behaftet, die gleichzeitig auch die auffallende Hygroskopicität des so gewonnenen Zuckers bedingen. Der Eine von uns hat mit Herrn Schubert[1] den Nachweis geführt, dass bei der Verzuckerung des Inulins stets auch Dextrine, im strengen Sinne des Wortes genommen, entstehen, die sich einerseits, wie schon bemerkt, durch einen hohen Grad von Hygroskopicität, andererseits durch ihre grosse Löslichkeit in Alkohol auszeichnen und aus ihren alkoholischen Lösungen nur durch grosse Mengen von Äther gefällt werden können.

Wird nun die aus dem Inulin bei der Verzuckerung gewonnene Lösung, wie es Herzfeld einhält, durch Äther-Alkohol zu reinigen gesucht, so muss der so resultirende Syrup stets noch durch die erwähnten Dextrine verunreinigt erscheinen. Durch wiederholtes Auflösen dieses Syrups in absolutem Alkohol und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung im Vacuum werden immer wieder bestimmte Antheile der Dextrine mit in Lösung überführt und den sich ausscheidenden Krystallen von Lävulose beigemengt. Ist unsere Anschauung die richtige, so muss sich aus der nach dem Reinigungsvorgange Herzfeld's erhältlichen Äther-Alkoholfällung die von uns beschriebene krystallisirte Lävulose gewinnen lassen, wenn dieselbe nach unserem Verfahren weiter gereinigt wird. Wir haben leider bisher keine Gelegenheit gefunden diesen Beweis zu erbringen, im Folgenden werden wir jedoch experimentell den Nachweis führen, dass die von uns dargestellte

[1] Monatsh. f. Chemie 1887. 551.

Lävulose identisch ist mit der beim Invertiren von Rohrzucker auftretenden linksdrehenden Zuckerart.

Das Kupferreductionsvermögen der Lävulose.

R. Lehmann[1] hat mit einer nach Herzfeld's Vorschrift gereinigten Lävulose das Reductionsvermögen derselben gegenüber alkalischer Kupferlösung ermittelt. Bei seinen Versuchen wurde, aus schon früher angedeuteten Gründen, gleichfalls die in Arbeit genommene Substanzmenge auf indirectem Wege ermittelt und ferner ganz auffälligerweise eine Kochdauer von 15 Minuten bei jedem Versuche eingehalten, und zwar nur aus dem Grunde, weil Allihn die Beobachtung gemacht hat, dass eine einpercentige Invertzuckerlösung beim 30 Minuten langen Kochen Fehling'sche Lösung ebenso stark reducirt, wie Dextrose. Diese von Allihn beobachtete Thatsache, die übrigens nicht unbestritten geblieben ist, beweist jedoch nur, dass unter besonderen Verhältnissen die Lävulose ebenso stark zu reduciren vermag, wie die Dextrose unter normalen Bedingungen. Wird Invertzuckerlösung nur zwei Minuten lang gekocht, wobei nach Soxhlet vollständige Oxydation erfolgt, so erhält man weniger Kupferoxydul als von einer gleich grossen Menge Traubenzucker und daraus ergibt sich a priori, dass die Lävulose ein geringeres Reductionsvermögen wie Dextrose besitzt.

Um den Einfluss einer längeren Kochdauer auf die Menge des reducirten Kupfers festzustellen, haben wir Lävuloselösungen 2, 5 und 10 Minuten lang mit Fehling'scher Flüssigkeit gekocht und hiebei Folgendes gefunden:

250 *mg*	Lävulose	ergaben	428 *mg*	Cu	bei	2	Minuten	Kochdauer
250 „	„	„	430 „	„	„	5	„	„
250 „	„	„	439 „	„	„	10	„	„

Man ersieht hieraus, dass wohl mit der längeren Kochdauer die reducirte Kupfermenge wächst, aber die Zunahme bei einer Kochdauer über zwei Minuten hinaus ist so gering, dass man sie, mit Allihn, als durch Selbstreduction der alkalischen Kupferlösung entstanden, erklären kann.

---

[1] Zeitschr. d. Vereines f. d. Rübenzuckerindust. d. D. R. 1884. 993.

Übrigens kann man auch aus der Thatsache, dass der Fruchtzucker im Allgemeinen gegen alle Agentien viel weniger widerstandsfähig ist, als der Traubenzucker, den berechtigten Schluss ziehen, eine Kochdauer von zwei Minuten werde mehr als hinreichend sein, um ihn vollständig zu oxydiren.

Wir haben daher um einen zulässigen Vergleich zwischen dem Reductionsvermögen des Frucht- und Traubenzuckers zu erhalten, die nachfolgenden Versuche genau so ausgeführt, wie es die Allihn'sche Vorschrift zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers verlangt. Demzufolge kam eine Kupferlösung mit 69·2 *g* krystallisirtem Kupfervitriol im Liter, ferner ein Seignettesalzlösung mit 346 *g* des Salzes und 250 *g* Kalihydrat im Liter zur Verwendung und für jeden Versuch wurden 30 *cc* Kupferlösung, dann 30 *cc* Seignettesalzlösung, mit 60 *cc* Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, zur lebhaft kochenden Flüssigkeit 25 *cc* der Lävuloseflüssigkeit zugefügt und zwei Minuten im Kochen erhalten. Das Filtriren mit Asbeströhrchen, Reduciren etc. geschah in der üblichen Weise.

Auf diese Weise wurden experimentell für acht verschiedene Lävulosemengen die nachstehend verzeichneten Reductionswerthe ermittelt:

Lävulose in 25 *cc* gelöst			Metallisches Kupfer	
250	*mg*	gaben	428	*mg*
194·8	„	„	338	„
158·9	„	„	276	„
122·6	„	„	224·6	„
76·5	„	„	137·2	„
61·3	„	„	108·0	„
21·7	„	„	35·3	„
9·7	„	„	13·3	„

Mit Hilfe dieser Werthe lässt sich wieder die Gleichung der Curve rechnen, welche das Reductionsvermögen der Lävulose darstellt. Bezeichnet man mit y die Kupfermenge, die von einer bestimmten Fruchtzuckermenge x erhalten wird, so findet man

$$y = -5 \cdot 372 + 1 \cdot 91856x - 0 \cdot 0007605x^2$$

Diese Gleichung wurde zur Berechnung der folgenden Tabelle benützt, in welcher die Kupfermengen verzeichnet erscheinen,

die, von 5 zu 5 *mg* steigend, allen zwischen 10 und 250 *mg* liegenden Fruchtzuckermengen entsprechen.

Lävulose *mg*	Kupfer *mg*	Lävulose *mg*	Kupfer *mg*	Lävulose *mg*	Kupfer *mg*	Lävulose *mg*	Kupfer *mg*
10	13·73	75	134·24	140	248.32	205	355·97
15	23·23	80	143·24	145	256·84	210	363·99
20	32·69	85	152·22	150	265·32	215	371·98
25	42·12	90	161·14	155	273·76	220	379·92
30	51·50	95	170·03	160	282·16	225	387·83
35	60·85	100	178·88	165	290·48	230	395·70
40	70·15	105	187·69	170	298·85	235	403·53
45	79·42	110	196·47	175	307·09	240	411·32
50	88·65	115	205·25	180	315·33	245	419·03
55	97·85	120	213·90	185	323·53	250	426·73
60	107·10	125	222·56	190	331·67		
65	116·12	130	231·19	195	339·81		
70	125·20	135	239·77	200	347·91		

Vergleicht man die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen mit den für Dextrose geltenden, so ergibt sich in Übereinstimmung mit Lehmann, das Reductionsvermögen der Lävulose verschieden von jenem des Traubenzuckers. Unsere Zahlenwerthe ergeben jedoch, etwas abweichend von jenen, die Lehmann gefunden hat, dass das Reductionsverhältniss der Lävulose für jede gewählte Concentration geringer ist, als das der Dextrose, während der Genannte für Fruchtzuckerlösungen, die bis 33·5 *mg* in 25 *cc* gelöst enthalten, eine stärkere Reduction erhält. Wir finden bis zu einer Concentration von 80 *mg* Lävulose in 25 *cc* Lösung kleinere Werthe, von da ab aber, trotzdem wir nur eine Kochdauer von zwei Minuten eingehalten haben, durchwegs höhere Werthe als Lehmann, immer aber sind dieselben, wie schon bemerkt, kleiner als die für Dextrose geltenden. Diese Verschiedenheit dürfte wohl ihren Grund einmal darin haben, dass Lehmann ein nach Herzfeld's Methode gereinigtes Präparat benützte, und zum anderenmale, dass er eine längere Kochdauer einhielt Bei der geringen Concentration bis 80 *mg*, wo die Unterschiede

in dem Reductionsvermögen zwischen unserem und Herzfeld's Präparat noch nicht so deutlich hervortreten werden, bedingt dann die durch Selbstreduction der Lösung hinzugekommene Kupfermenge ein Plus gegenüber unseren Werthen, während bei den höheren Concentrationen der letzterwähnte, immer gleich gross bleibende Factor wenig in Betracht zu ziehen kommt und in erster Linie das geringere Reductionsvermögen der, unserer Annahme nach, mit Dextrinen verunreinigten Substanz deutlich hervortritt.

Das specifische Gewicht der wasserfreien Lävulose wurde von uns mit Zuhilfenahme von Benzol im Piknometer bei 17·5° bestimmt, und hiebei folgende Zahlen gefunden:

Gewicht der Substanz $= 1 \cdot 5796 g$ Benzolgewicht $= 38 \cdot 6896 g$

„ d. Benzols + Substanz $39 \cdot 4300 g$ Wassergewicht $= 43 \cdot 9066 g$

Hieraus findet man unter Berücksichtigung aller Correcturen das specifische Gewicht der Lävulose bei 17·5 C zu 1·6691.

Aus den bei den Rotationsbestimmungen gefundenen Werthen rechnen sich für wässerige Lösungen der Lävulose von verschiedenen Procentgehalten folgende specifische Gewichte bei 17·5° C.

Procentgehalt	spec. Gewicht	Procentgehalt	spec. Gewicht
6	1·02150	16	1·06503
7	1·02575	17	1·06950
8	1·03012	18	1·07380
9	1·03447	19	1·07825
10	1·03870	20	1·08253
11	1·04303	21	1·08700
12	1·04747	22	1·09137
13	1·05175	23	1·09588
14	1·05620	24	1·10030
15	1·06053	25	1·10488

II. Invertzucker.

Wie wir schon Eingangs erwähnt haben, hat Winter in seiner Arbeit „Einiges über Lävulose“ darauf hingewiesen, dass sich die von ihm und Herzfeld für das Drehungsvermögen der Lävulose gefundenen Zahlen nicht so gut, wie einzelne der früher

festgestellten, mit dem für den Invertzucker stets beobachteten Werth für das specifische Rotationsvermögen vereinigen lassen. Er stellte aus reinem Traubenzucker und den von ihm gewonnenen Fruchtzucker künstlich Invertzuckergemische dar, indem er die beiden Zuckerarten zu gleichen Theilen zusammenbrachte und fand dann ein Drehungsvermögen zu —9·94, d. i. etwa die Hälfte von jenem Werthe, den man bisher immer bei Invertzuckerlösungen, die aus Rohrzucker dargestellt worden waren, beobachtet hat. Nimmt man den von Winter und Herzfeld für die Lävulose gefundenen Werth als richtig an, dann ergibt sich in weiterer Consequenz, dass der Invertzucker aus vier Theilen Lävulose und drei Theilen Dextrosehydrat besteht und ferner, dass dem Rohrzucker nicht die bisher angenommene Formel zukomme, was Winter auch unter einigem Vorbehalt ausspricht.

Da nun der von uns für das Rotationsvermögen des Fruchtzuckers ermittelte Werth, wie eine einfache Rechnung ergibt, dafür spricht, das die bisherige Anschauung über die Zusammensetzung des Rohr- und Invertzuckers ihre volle Berechtigung besitze, so schien es uns nicht unwichtig, diesen Beweis auch streng experimentell zu erbringen. Die Rechnung lässt nämlich stets ein wenig kleinere Zahlen, als die bisher durch Beobachtungen direct ermittelten, finden, und man muss demzufolge annehmen, dass das specifische Drehungsvermögen des Fruchtzuckers ein etwas anderes ist in einer glucosehaltigen Lösung, als in einer wässrigen.

Bei den folgenden Versuchen wurden durch Zusammenmischen von gleichen Theilen chemisch reiner wasserfreier Lävulose und Dextrose künstlich Invertzuckerlösungen von verschiedenen Concentrationen hergestellt und deren Drehungsvermögen ermittelt. Der in Verwendung gezogene Traubenzucker war durch dreimaliges Umkrystallisiren von käuflichem, krystallisirten Traubenzucker aus 80procentigem Alkohol gereinigt worden und zeigte nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° C. folgende Rotation:

$7 \cdot 6181\ g$ Substanz in $58 \cdot 750\ g$ Wasser gelöst: $p = 11 \cdot 4740$,
$t = 14 \cdot 6°$, $F = 18 \cdot 1191$, $W = 17 \cdot 3675$, $d_4^{14 \cdot 6} = 1 \cdot 04209$

$$\alpha = + 25 \cdot 22,\ l = 399 \cdot 973\ mm$$

$$(\alpha)D = + 52 \cdot 76$$

Aus der von Tollens[1] aufgestellten Formel rechnet sich für diese Concentration das Drehungsvermögen zu $(\alpha)D = +52{\cdot}78$.

Die frisch bereiteten Lösungen der Invertzuckergemische zeigten in hohem Grade die Erscheinung der Birotation; dieselbe war nach 36stündigem Stehen völlig behoben.

I.

Je $3{\cdot}1968\ g$ Lävulose und Dextrose in $49{\cdot}59\ g$ Wasser gelöst:

$p = 11{\cdot}4159$, $t = 20°$, $F = 18{\cdot}1469$, $W = 17{\cdot}3526$,
$d_4^{20} = 1{\cdot}04341$, $\alpha = -9{\cdot}28$, $l = 399{\cdot}99\ mm$, $(\alpha)D = -19{\cdot}48$.

II.

Je $5{\cdot}8738\ g$ Lävulose und Dextrose in $51{\cdot}006\ g$ Wasser gelöst:

$p = 18{\cdot}7019$, $t = 20{\cdot}5°$, $F = 18{\cdot}6998$, $W = 17{\cdot}3520$,
$d_4^{20{\cdot}5} = 1{\cdot}07251$, $\alpha = -16{\cdot}28$, $l = 399{\cdot}99\ mm$, $(\alpha)D = -20{\cdot}29$.

Die eingehendste und mit den besten Hilfsmitteln ausgeführte Arbeit, die über das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers aus der neuesten Zeit vorliegt, ist jene von Dr. O. Gubbe,[2] in welcher die Abhängigkeit des Drehungsvermögen von der Concentration und der Temperatur durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt wird: $(\alpha)_D^{20} = -(19{\cdot}657 + 0{\cdot}03611\ c)$ und $(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + 0{\cdot}32464\ (t-20) - 0{\cdot}0002105\ (t-20)^2$.

Rechnet man nun mit Hilfe dieser Formeln die Grösse der Ablenkung für Invertzuckerlösungen, welche den in unseren Versuchen eingehaltenen Bedingungen entsprechen, und vergleicht sie mit den von uns gefundenen Werthen, so ergibt sich folgende Übereinstimmung:

	Gefunden Hönig u. Jesser	Berechnet nach Gubbe
$p = 11{\cdot}4159$, $t = 20°$	$-19{\cdot}48$	$-20{\cdot}08$
$p = 18{\cdot}7019$, $t = 20{\cdot}5°$	$-20{\cdot}29$	$-20{\cdot}30$

Es kann wohl darnach kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass der Invertzucker aus gleichen Theilen Lävulose und Dextrose besteht und dem Rohrzucker die bisher angenommene Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ zukommt.

---

[1] Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft 17. 2234.

[2] Zeitschr. f. Rübenzuckerindust. d. deutschen Reiches 1884. 1361.

Rückblick.

1. Lävulose kann sowohl im wasserfreien, als auch im wasserhaltigen Zustande leicht krystallisirt erhalten werden. Der letzteren kommt die Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6) + H_2O$ zu.

2. Das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose beträgt bei 20° C. — 113·963 und ändert sich in wässerigen Lösungen sowohl mit der Concentration, als auch der Temperatur. Die Abhängigkeit des optischen Ablenkungsvermögens von dem Procentgehalte an Lösungsmittel wird bei $t = 20°$ C. durch die Gleichung $(\alpha)_D^{20} = -113·9635 + 0·25831\ q$, jene von der Temperatur durch $(\alpha)_D^t = -a + 0·67142\ t$ ausgedrückt.

3. Das Reductionsvermögen des Fruchtzuckers gegen alkalische Kupferlösung ist, für alle Concentrationen bis zu 1 Procent bei einer Kochdauer von zwei Minuten kleiner als das der Dextrose und die reducirte Kupfermenge (y) wird aus der angewendeten Zuckermenge (x) durch die Gleichung $y = -5·372 + 1·91856\ x - 0·0007605\ x^2$ gefunden.

4. Das specifische Gewicht der wasserfreien Lävulose ist bei 17·5° C. = 1·6691.

5. Der Invertzucker besteht aus gleichen Theilen wasserfreier Lävulose und Dextrose.

Zur Kenntniss des Schellacks

(II. Mittheilung)

von

Rudolf Benedikt und **Ferdinand Ulzer.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1888.)

Das Schellackwachs, welches den Gegenstand unserer Untersuchung bildete, haben wir zuerst selbst aus Körnerlack bereitet. Da aber dessen Wachsgehalt sehr gering und somit die Beschaffung grösserer Mengen des Wachses schwierig ist, haben wir geglaubt, die Untersuchung mit den Wachskuchen fortsetzen zu dürfen, welche bei der fabriksmässigen Auflösung des Schellacks in Soda abfallen, wie sie zur Herstellung von Lederlacken geübt wird. Die beiden Producte zeigten aber nicht dieselbe Zusammensetzung, so dass wir die erhaltenen Resultate gesondert anführen.

Ob die erwähnte Verschiedenheit ihren Grund darin hat, dass der Gummilack selbst verschieden zusammengesetzt ist, oder ob das technische Wachs aus mit Colophonium verfälschtem Schellack hergestellt war, können wir noch nicht entscheiden. Diese Unsicherheit hätte uns in anderen Fällen veranlassen müssen, von der Veröffentlichung der Zusammensetzung des letzteren Productes überhaupt abzusehen, doch enthält gerade dieses beträchtliche Mengen einer Substanz, welche uns desshalb interessant schien, weil sie unseres Wissens der erste bekannte Vertreter einer neuen Körpergruppe, der „Harzwachse“ ist. Dieselben sind Ester von Harzsäuren mit Wachsalkoholen.

I. Wachs aus Körnerlack.

Zur Abscheidung des Wachses wurden je 2*kg* Körnerlack mit 1*kg* Natriumcarbonat und 40*l* Wasser so lange gekocht, bis sich das Wachs im geschmolzenen Zustande an der Oberfläche angesammelt hatte. Nach dem Erkalten wurden die erstarrten Scheiben abgehoben, die einzelnen Partien vereinigt und durch Kochen mit Wasser und Umschmelzen geklärt. Die Ausbeute betrug 0·5—1·0%.

Das Wachs war gelblich-grau gefärbt und schmolz bei 59 bis 60°.

Je 1 Theil Wachs wurde nun mit 6 Theilen Kalihydrat in alkoholischer Lösung durch 24stündiges Kochen am Rückflusskühler verseift, die kochende Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols gekocht. Die durch ausgeschiedene Wachsalkohole getrübte Flüssigkeit wurde nun mit Chlorcalcium gefällt, der aus fettsaurem Kalk und Wachsalkoholen bestehende Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht.

Die Auszüge liessen beim Erkalten voluminöse, aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehende Niederschläge fallen, welche durch Filtriren so gut als möglich von der Mutterlauge getrennt und auf Platten getrocknet wurden.

Zur Trennung des auf diesem Wege erhaltenen Gemisches von Wachsalkoholen fanden wir es am vortheilhaftesten, die Masse mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid zu kochen, hierauf in Wasser einzugiessen und den erhaltenen Kuchen wiederholt, und zwar bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser auszukochen.

Das Gemenge der Essigsäureester lässt sich durch Extraction mit Ätheralkohol in zwei Partien sondern, von welchen die eine leichter, die andere schwerer löslich ist. Jede Fraction wurde sodann aus siedendem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb.

Cerylessigester. Der in Ätheralkohol löslichere Theil schmolz bei 65° und hatte die Verseifungszahl 127·8,[1] demnach ist das Molekulargewicht des Esters: 56100 : 127·8 = 438·9 und des darin enthaltenen Alkohols: 438·9—42 = 396·9.

Dies stimmt mit dem Molekulargewichte 396 des Cerylalkohols $C_{27}H_{56}O$ überein.

Die Elementaranalyse des Cerylessigesters ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2.C_{27}H_{55}$
C	79·00	79·45
H	13·52	13·24
O	—	7·31

Sodann wurde der Ester mit alkoholischem Kali verseift, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern so lange gekocht, bis der Wachsalkohol in klarer Schichte oben aufschwamm. Der Kuchen wurde nach dem Erkalten abgehoben und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei feine in Äther und Benzol schwer lösliche Nadeln erhalten wurden, welche bei 79·5° C. schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{56}O$
C	82·11	81·82
H	14·56	14·14
O	—	4·04

Myricylessigester. Der in Ätheralkohol schwer lösliche Ester schmilzt bei 70°. Er wurde in derselben Weise untersucht wie der Cerylessigester.

Seine Verseifungszahl wurde zu 117·5 gefunden, daraus das Molekulargewicht des Esters 477·5, des Alkohols 435·5, während Myricylalkohol das Molekulargewicht 438 hat.

---

[1] Vergl. Benedikt, Analyse der Fette, S. 114 ff. und Benedikt und Ulzer, Monatshefte f. Chemie, 8. 41.

Der freie Alkohol schmolz bei 85·5° C.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{62}O$
C.....	82·60	82·19
H	14·26	14·16
O.....	—	3·65

Fettsäuren. Zur Gewinnung der im Körnerlackwachs enthaltenen Fettsäuren wurden die mit absolutem Alkohol erschöpften Kalksalze mit Salzsäure zerlegt. Die Ausbeute war gegenüber der erhaltenen Wachsalkoholmenge überraschend gering, das erhaltene Quantum reichte zur Aufsuchung der einzelnen Fettsäuren nicht hin. Das mittlere Molekulargewicht wurde durch Bestimmung der Verseifungszahl (201·8) zu 278 gefunden, die abgeschiedenen Säuren enthielten keine Harzsäure, waren schmierig und dürften zum grössten Theil aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure bestehen.

Die geringe Ausbeute an Fettsäuren veranlasste uns zu untersuchen, ob das Körnerlackwachs nicht schon zum grössten Theile aus freien Alkoholen bestehe.

Dies kann bei allen Wachsarten am einfachsten in folgender Weise geschehen.

Man bestimmt die Verseifungszahl des Wachses, acetylirt etwa 30*g* desselben und bestimmt neuerdings die Verseifungszahl.[1] Ist die „Acetylverseifungszahl" gleich der erst gefundenen Verseifungszahl, so enthält das Wachs keinen freien Alkohol, ist sie grösser, so ist freier Alkohol vorhanden.

Unser Körnerlackwachs zeigte die Verseifungszahl 57·6, die Acetylverseifungszahl 115, somit die Acetylzahl 57·4.

Da dem Cerylalkohol die Acetylverseifungszahl 128·1, dem Myricylalkohol 116·9 zukommt, so kann der Gehalt des Körnerlackwachses an freien Alkoholen auf circa 50% geschätzt werden.

---

[1] Vergl. Benedikt und Ulzer, Monatshefte f. Chemie. 8. 41.

II. Harzwachs aus technischem Schellackwachs.

Das Schellackwachs, welches wir der Freundlichkeit des Herrn J. Wolf verdanken, stellt eine harte, spröde, dunkelbraune Masse dar.

Wir führen aus der umständlichen und zeitraubenden Untersuchung nur dasjenige etwas ausführlicher an, was sich auf das darin enthaltene Harzwachs bezieht und erwähnen nur noch, dass der Rest des Schellackwachses aus freien Wachsalkoholen (Ceryl- und Myricylalkohol), einem Wachs und einem in siedendem Alkohol unlöslichen Körper besteht.

Zur möglichst vollständigen Scheidung des Harzwachses von den anderen Gemengtheilen ist es am besten, das Schellackwachs mit kaltem Petroleumäther wiederholt auszuziehen, indem man das zerriebene Wachs in Schüttelflaschen mit dem Lösungsmittel übergiesst und unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen lässt. Die Auszüge werden auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des Petroleumrestes so lange mit Wasserdampf destillirt, bis das Wachs auf dem im Destillationskolben condensirten Wasser als blasenfreie, gleichmässig geschmolzene Masse oben aufschwimmt.

Das Product wird zur Entfernung des darin enthaltenen Fettwachses in absolutem Alkohol gelöst und von dem weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten bildet, abfiltrirt. Das Filtrat wird durch Destillation concentrirt, erkalten gelassen, von einer neuerlichen geringen Ausscheidung getrennt, sodann mit Wasser verdünnt und bis zur Vertreibung des Alkohols gekocht.

So dargestellt bildet das Harzwachs gelbe, durchscheinende, knetbare Scheiben, welche bei 56° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 40% vom rohen Schellackwachs.

Wir fanden für dieses Product die Säurezahl 9, während das Rohwachs 43·7 Säurezahl hatte. Um auch den dadurch angezeigten letzten Rest von freier Säure möglichst zu entfernen, lösten wir das Harzwachs in Alkohol, neutralisirten nach Zusatz von Phenolphtalëin genau mit Kalilauge, fügten $^1/_{10}$ Vol. Wasser hinzu und schüttelten mit Petroleumäther aus.

Die Untersuchung des auf diese Weise gereinigten Harzwachses ergab folgende Zahlen:

Säurezahl = 2—4, Verseifungszahl = 126·4, Acetylverseifungszahl = 131·8, Acetylzahl = 5·4, Jodzahl = 32·8.

Aus diesen Daten folgt, dass die Substanz noch Spuren von freien Säuren und von freien Wachsalkoholen (Acetylzahl) enthält, im Wesentlichen aber ein Wachs ist. Die verhältnissmässig hohe Jodzahl zeigt die Gegenwart von Estern ungesättigter Säuren an.

Das Harzwachs wurde nun durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in seine Bestandtheile zerlegt. Die alkoholische Seifenlösung wurde nach Zusatz von etwas Wasser mit Petroleumäther wiederholt ausgeschüttelt. In den Auszügen fanden sich Wachsalkohole, und zwar wurden nach der bei der Untersuchung des Körnerlacks beschriebenen Weise Ceryl- und Myricylalkohol isolirt.

Die mit Petroleumäther erschöpfte weingeistige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung des Alkohols und der letzten Petroleumätherreste mit Wasserdampf destillirt. Die abgeschiedene Säure war schwerer als Wasser, nach dem Erkalten hart, spröde, von muscheligem Bruch. Sie wurde bis aum Aufhören des Schäumens vorsichtig geschmolzen und zeigte nun alle Eigenschaften des Colophoniums.

Die erhaltenen Harzsäuren wurden zur Bestimmung ihres Gehaltes an Fettsäuren nach v. Hübl und Stadler[1] untersucht, wobei sich ergab, dass sie noch 8·5% Fettsäuren enthalten.

Dass die Harzsäuren des Schellackwachses mit denjenigen des Schellacks selbst nicht identisch sind, geht schon daraus hervor, dass sie aus der v. Hübl'schen Jodlösung 88% Jod aufnehmen, während Schellackharz kein Jod addirt.

Die Säurezahl der Harzsäuren fanden wir zu 146, genau so wie v. Schmitt und Erban für Colophonium.[2]

Da auch alle äusseren Eigenschaften dieser Harzsäuren, das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse, das

---

[1] Benedikt, Analyse der Fette. S. 125.

[2] Monatshefte f. Chemie. 7. 655.

Verhalten bei der Destillation u. s. w. mit denen der rohen Abietinsäure übereinstimmen, nehmen wir keinen Anstand, dieselben damit für identisch zu erklären.

In dem von uns untersuchten technischen Schellackwachs war somit ohne Zweifel Harzwachs enthalten. Ob dasselbe schon ein Bestandtheil des Gummilacks war, oder sich vielleicht beim Zusammenschmelzen von Schellack mit Colophonium gebildet hatte, bleibt noch zu entscheiden.

Auf synthetischem Wege Harzwachse aus Colophonium und Wachsalkoholen herzustellen, ist uns bisher nicht gelungen, doch werden die Versuche fortgesetzt.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromderivate des Benzols

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Vor Jahren[1] habe ich die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-Di- und Tribrombenzol studirt und die Reactionsproducte ausführlich beschrieben. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler lieferten Monobrombenzol Dibrombenzolsulfosäure, Dibrombenzol Tetra- und Hexabrombenzol und endlich Tribrombenzol nur Hexabrombenzol. Übertragungen von Jod und Brom mittelst Schwefelsäure sind dann weiterhin von G. Neumann[2] und O. Jacobsen[3] constatirt worden. Letzterer fasst alle diese Reactionen als ähnlich auf, ohne sich auf den Mechanismus derselben weiter einzulassen. Nun ist aber leider der Mechanismus der Übertragung, wie ich sie beobachtet habe, ganz verschieden von der Art und Weise, wie sie nach Jacobsen beim Monobromdurol vor sich geht. Monobromdurol liefert Dibromdurol und Durol, während ich nur höher bromirte Brombenzole bekam. Bei der nicht geringen Quantität, die ich in Arbeit nahm, hätten die Producte mit weniger Brom mir unmöglich entgehen können. Schon in meiner Abhandlung habe ich ja erwähnt, dass ich jedesmal bestrebt war, eine etwa gebildete Benzolsulfosäure

---

[1] Monatsh. f. Chem. II. 192. Berl. Ber. XIV. 1205.

[2] Ann. chem. Pharm. B. 241. Seite 33. Berl. Ber. XX. 581.

[3] Berl. Ber. XX. 2840.

nachzuweisen und dass mir dies nicht gelungen ist. Dies wäre nicht der Fall, wenn die Bromübertragung in beiden Fällen vollkommen analog verlaufen würde.

Allerdings besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass Jacobsen bei gewöhnlicher Temperatur operirt, während ich die Bromproducte längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure gekocht habe. Man konnte daher erwarten, dass die Reaction bei den Brombenzolen möglicherweise bei gewöhnlicher Temperatur ganz analog verlaufen würde, wie beim Monobromdurol. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium dieser Reaction wieder aufgenommen, ohne aber zu dem von mir erhofften Resultate zu gelangen.

Paradibrombenzol vom Schmelzpunkte 89° wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln zehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Schwefelsäure bleibt fast farblos und beim Eintragen in Wasser schied sich das Dibrombenzol quantitativ wieder aus. Dasselbe war ganz weiss und besass denselben Schmelzpunkt wie vor der Operation. Die Schwefelsäure wurde mit Bleicarbonat neutralisirt, um etwa gebildete Benzolsulfonsäuren constatiren zu können. Das Filtrat vom Bleisulfat und Carbonat gab aber mit Schwefelwasserstoff nur eine Färbung und keinen Niederschlag. Ebenso resistent erwies sich das Dibrombenzol gegen Schwefelsäure, wenn man dieselbe 10 Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken liess.

Dieselben Versuche habe ich mit dem gleichen Erfolg beim symmetrischen Tribrombenzol angestellt. Auch hier bleibt das Tribrombenzol vollkommen intact, sowohl bei gewöhnlicher als auch bei Wasserbadtemperatur.

Schliesslich habe ich mit dem Tribrombenzol den Versuch genau so wiederholt, wie ich ihn seinerzeit beschrieben habe. Dabei habe ich wie früher neben der Bildung von schwefliger Säure eine starke Entwicklung von Kohlensäure constatiren können. Nach dem Eintragen des Reactionsproductes in Wasser und Neutralisiren der Schwefelsäure mit Bleicarbonat konnte im Filtrat keine nennenswerthe Menge Blei mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Überhaupt unterschied sich das Resultat

diesmal nur darin von dem bei den früheren Versuchen, dass ich jetzt weniger Hexabrombenzol und mehr unzersetzte Substanz erhielt als früher.

Die Reaction der Schwefelsäure auf die Brombenzole ist daher in zweifacher Weise verschieden von der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobromdurol. Fürs Erste ist das Monobromdurol viel reactiver und weiterhin verläuft die Einwirkung beim Monobromdurol viel einfacher und übersichtlicher als bei den Brombenzolen. Was aber den Mechanismus der Reaction von Schwefelsäure auf die Brombenzole betrifft, so verweise ich auf die in der bereits oben citirten Abhandlung gegebene Erklärung, da ich keine bessere mit den Thatsachen übereinstimmende an deren Stelle zu setzen in der Lage bin.

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der normalen Capronsäure und Diaethylessigsäure

von

Paul Keppich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Vorliegende Arbeit schliesst sich an einige im Laufe der letzten drei Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten über organische Säuren und deren Salze an. Hiebei wurde die von Prof. Lieben angegebene und von Raupenstrauch[1] beschriebene Methode angewendet.

Die von mir bestimmten Salze sind: die normalen Capronate von Silber, Calcium und Baryum, ferner das Silber- und Kalksalz der Diaethylessigsäure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden stets nach der sogenannten Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt.

Als Löslichkeitszahl wurde jene Gewichtsmenge von Salz angenommen, welche mit 100 Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bildete.

Die Wägungen wurden auf luftleeren Raum umgerechnet.

Normal-capronsaures Silber.

Die für dieses sowie die nachfolgenden Salze nöthige Capronsäure gewann ich aus einem mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellten capronsauren Kalk.

---

[1] Monatshefte f. Chem. (1885), S. 563.

Um ganz reine Säure zu erhalten, wurde das Salz durch Kochen mit Na_2CO_3 in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt, zur Lösung portionenweise ungenügende Mengen von H_2SO_4 zugesetzt und nach dem jedesmaligen Hinzufügen der letzteren die freigewordene Säure abdestillirt. Die so erhaltenen Fractionen wurden so oft in der eben angegebenen Weise behandelt, bis die Anfangs- und Endfraction der partiell freigemachten und abdestillirten Säure, in Silbersalz verwandelt, den für Capronsäure stimmenden Silbergehalt ergaben.

In Folge dessen konnte ich auch überzeugt sein, dass die Mittelfractionen reine Capronsäure enthielten.

Um das Salz darzustellen, wurde die in destillirtem Wasser suspendirte Säure so lange mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die heisse Lösung wurde hierauf rasch vom Silberoxyd abfiltrirt, wobei sich im Filtrate beim Auskühlen das Silbersalz in voluminösen Flocken ausschied. Zur Analyse wurden letztere durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in einem gewogenen Porzellantiegel im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und vorsichtig geglüht. Der Silberrückstand wurde gewogen und bestätigte die vollkommene Reinheit des Salzes.

1. Analyse: $0 \cdot 268\,g$ Silbersalz gaben $0 \cdot 130\,g$ Silber.
2. Analyse: $0 \cdot 288\,g$ Silbersalz gaben $0 \cdot 1399\,g$ Silber.

In 100 Gewichtstheilen des Salzes

	Gefunden	Berechnet
Silber.....	$48 \cdot 50\%$, $48 \cdot 57\%$	$48 \cdot 43\%$.

Da die Löslichkeit dieses Salzes eine sehr geringe ist (siehe Tabelle), so mussten grosse Mengen der Lösung abfiltrirt werden, was besonders bei den höheren Temperaturen wegen des Abkühlens beim Filtriren Schwierigkeiten ergab. Um dieses zu verhüten habe ich beim Schütteln die Flaschen mit einer genau anpassenden Filzumhüllung umgeben, wodurch das rasche Abkühlen verhindert wurde.

Um das in Lösung befindliche Salz zu bestimmen, wurde erstere in eine gewogene Porzellanschale gebracht, Salzsäure

hinzugefügt und auf dem Wasserbade eingedampft. Um eventuell reducirtes Silber in AgCl zu verwandeln, wurde der Rückstand mit HNO_3 und HCl nochmals eingedampft.

Aus dem gewogenen Chlorsilber konnte die Menge des in Lösung enthaltenen Salzes berechnet werden.

Die nachfolgenden Tabellen Ib und Ia enthalten die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des normalen capronsauren Silbers.

Tabelle Ia.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	$AgC_6H_{11}O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0	249·162	0·1244	0·1934	0·07768*	0·07768
13	177·368	0·1059	0·1646	0·0934	0·0937
39	149·903	0·1516	0·2357	0·1574 *	0·1574
53	82·508	0·1109	0·1723	0·2093	0·2091
67·5	64·055	0·1127	0·1752	0·2742	0·2754
70	62·641	0·1158	0·1802	0·2885 *	0·2885

Tabelle Ib.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	$AgC_6H_{11}O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·4	205·401	0·1025	0·1594	0·0777	0·07780
12·7	223·127	0·1334	0·2074	0·0930	0·0932
41·6	86·944	0·0935	0·1453	0·1673	0·1661
58·6	75·568	0·1144	0·1778	0·2359	0·2333
71·0	55·8423	0·1057	0·1643	0·2952	0·2937

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des capronsauren Silbers gefunden:

$$L = 0{\cdot}07768 + 0{\cdot}0008268\ T + 0{\cdot}000031213\ T^2.$$

Folgende Tabelle enthält die für je 10° berechnete Löslichkeit des Silbercapronats.

Tabelle II.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°.
0	0·07768	
10	0·08906	0·001138
20	0·10669	0·001763
30	0·13057	0·002388
40	0·16069	0·003012
50	0·19832	0·003763
60	0·242928	0·0044608
70	0·2885	0·0045572

Normal-capronsaurer Kalk.

Über die Löslichkeit dieses Salzes fand ich folgende Angaben von Lieben und Jancek:[1] 100 Theile gesättigte Lösung enthalten bei 11—12° 2·36 Theile capronsauren Kalk; ferner von Kottal[2]: 100 Theile Lösung enthalten bei 19·5° 2·75 Theile capronsauren Kalk.

Um dieses Salz darzustellen, wurde Capronsäure in Wasser suspendirt und mit Calciumcarbonat, welches durch Glühen von oxalsaurem Kalk dargestellt wurde, am Rückflusskühler erhitzt; die beim Eindampfen des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle wurden abgeschöpft und für die Krystallwasserbestimmung sorgfältig zwischen Filtrirpapier getrocknet.

---

[1] A. 187, 127.
[2] A. 170, 95.

Die Krystallwasserbestimmung, sowie die Salzanalyse gab folgendes Resultat:

0·5027 *g* Ca-Salz gab bei 130° 0·0307 *g* Wasser ab. Gefunden 6·30% Wasser, berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ 6·27% H_2O.

Analyse: 0·472 *g* Salz gab 0·239 *g* $CaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes

	Gefunden	Berechnet
Ca	14·87%	848.4%

Um die in Lösung befindliche Salzmenge zu bestimmen wurde erstere in eine gewogene Platinschale gebracht, mit Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade abgedampft und nach dem Abrauchen der überschüssigen H_2SO_4 der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz geglüht; aus dem gewogenen $CaSO_4$ wurde die in Lösung gewesene Menge des Kalksalzes berechnet.

Die folgenden Tabellen III a und III b enthalten die von mir nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode gefundenen Zahlen der Löslichkeit dieses Kalksalzes.

Aus den mit * bezeichneten Zahlen liess sich folgende Löslichkeitsformel berechnen.

$$L = 2·727 - 0·01475\,(T - 0·7) + 0·0002203\,(T - 0·7)^2.$$

Tabelle III a.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	$CaSO_4$	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	15·3392	0·2051	0·4072	2·727 *	2·727
14	16·8124	0·2095	0·416	2·537	2·569
38·5	15·5105	0·1894	0·376	2·484 *	2·484
54	10·9713	0·1371	0·2723	2·545	2·569
75	11·8728	0·1655	0·3287	2·847 *	2·847

Tabelle III b.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	$CaSO_4$	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·8	9·0157	0·1104	0·239	2·723	2·715
14	16·4029	0·2040	0·405	2·532	2·569
39·5	11·9898	0·1465	0·2908	3·486	2·4867
42·5	9·6932	0·1196	0·2374	2·510	2·497
57	15·3838	0·1961	0·3894	2·597	2·594
73·5	15·029	0·2094	0·4157	2·844	2·834

Folgende Tabelle enthält die für je 10° berechnete Löslichkeit des Calciumcapronats.

Tabelle IV.

Temp.	Berechnet	Zu- und Abnahme der Löslichkeit für je 1°.
0	2·7372	
		— 0·01284
10	2·6088	
		— 0·00844
20	2·5244	
		— 0·00405
30	2·4839	
		+ 0·00082
40	2·4921	
		+ 0·00497
50	2·5418	
		+ 0·00948
60	2·6366	
		+ 0·01260
70	2·7626	
		+ 0·01798
80	2·9424	

Normal-capronsaurer Baryt.

In Wasser suspendirtes Baryumcarbonat wurde mit Capronsäure am Rückflusskühler erhitzt und das Filtrat im Vacuum eingedampft, wobei sich kleine farblose Plättchen von Baryumcapronat ausschieden; die Analyse des Salzes wurde auf dieselbe Weise wie die des Kalksalzes ausgeführt.

Die Krystallwasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 2 Mol. H_2O:

$0 \cdot 4 g$ Salz gaben bei 130° $0 \cdot 0359 g$ Wasser ab:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+2H_2O$
H_2O	$8 \cdot 97\%$	$8 \cdot 93\%$.

Analyse: $0 \cdot 360 g$ bei 130° getrocknetes Ba-Salz gaben $0 \cdot 228 g$ $BaSO_4$.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes

	Gefunden	Berechnet
Ba	$37 \cdot 22\%$	$37 \cdot 34$

Die Menge des in Lösung gewesenen Salzes wurde ebenso wie beim Kalksalze bestimmt.

In den Tabellen Va und Vb sind die Löslichkeitszahlen des Baryumcapronats enthalten.

Tabelle Va.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	$BaSO_4$	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·5	3·3693	0·1853	0·2917	9·47 *	9·47
9·5	5·132	0·262	0·4125	8·740	8·783
24	4·2585	0·206	0·3243	8·236	8·188
33	6·528	0·312	0·4912	8·136*	8·136
44·5	7·3255	0·362	0·5699	8·434	8·422
54	8·0105	0·420	0·661	8·996	8·957
63	6·630	0·373	0·587	9·714*	9·714
69·8	13·612	0·815	1·2832	10·406	10·455
75·5	6·611	0·422	0·665	11·186	11·1667

Tabelle Vb.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	$BaSO_4$	$Ba(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·6	4·0255	0·221	0·347	9·435	9·422
11	3·7579	0·190	0·299	8·644	8·693
24	6·6129	0·320	0·504	8·247	8·188
32·5	6·7298	0·321	0·506	8·130	8·132
45	6·8085	0·337	0·5306	8·451	8·428
57	7·005	0·375	0·5903	9·203	9·223
63·5	7·014	0·397	0·625	9·773	9·762
69·5	7·4924	0·448	0·6965	10·248	10·311

Für die Löslichkeit des Baryumcapronats habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen folgende Formel berechnet.

$$L = 9{\cdot}47 - 0{\cdot}08975\,(T - 0{\cdot}5) + 0{\cdot}0014983\,(T - 0{\cdot}5)^2.$$

Tabelle VI enthält die Löslichkeit dieses Salzes für je 10°.

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zu- und Abnahme der Löslichkeit für je 1°
0	9·5139	
		0·07615
10	8·7524	
		0·04632
20	8·2892	
		0·01630
30	8·1262	
		0·01364
40	8·2626	
		0·04366
50	8·6992	
		0·07348
60	9·4340	
		0·10355
70	10·4695	
		0·13350
80	11·8045	

Diaethylessigsaures Silber.

Die für dieses Salz erforderliche Säure wurde nach der von Daimler[1] angegebenen Methode und zwar durch Einwirkung von vier Molekülen Jodaethyl auf ein Molekül Aethylmalonat bei Gegenwart von Zink dargestellt; das dabei entstehende Product wurde mit Wasser zersetzt, mit HCl enthaltendem Wasser gewaschen, hierauf über $CaCl_2$ getrocknet und der bei 220—222° (uncor.) übergehende Diaethylmalonsäureaethylester mit alkoholischem Kali verseift. Das Kalisalz der Diaethylmalonsäure wurde sodann mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether extrahirt und der aetherische Rückstand von Diaethylmalonsäure aus Chloroform umkrystallisirt und, nachdem derselbe vollständig trocken war, bei 170—180° in CO_2 und Diaethylessigsäure zersetzt. Ausbeute betrug circa 26%.

Da die so erhaltene Diaethylessigsäure noch eine an Kohlenstoff ärmere Säure enthielt, so wurde sie von der letzteren nach der schon bei der Capronsäure angegebenen Methode getrennt.

Um schliesslich die Säure, welche bei 741·5*mm* Luftdruck bei 186—187° überging, auf ihre Reinheit zu prüfen, wurden circa 5*g* derselben genau mit KOH neutralisirt, und durch fractionenweises Hinzufügen der berechneten Menge Schwefelsäure und jedesmaliges Abdestilliren je eine kleine Anfangs- und Endfraction und eine grössere Mittelfraction erhalten. Nachdem die beiden ersteren, in Silbersalz verwandelt und analysirt, den Silbergehalt der Diaethylessigsäure ergaben, so konnte ich von der Reinheit der Säure überzeugt sein.

Das Silbersalz wurde so wie das Silbercapronat dargestellt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·281*g* Silbersalz gaben 0·1365*g* Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden	Berechnet
Silber	48·57%	48·43%.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20. Jahrg. Nr. 2, C. Daimler.

Aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle VII a habe ich folgende Löslichkeitsformel berechnet:

$$L = 0{\cdot}402 + 0{\cdot}000847\,(T - 0{\cdot}7) + 0{\cdot}000038\,(T - 0{\cdot}7)^2.$$

Die Tabellen VII und VII b enthalten die von mir durch den Versuch gefundenen Zahlen der Löslichkeit des diaethylessigsauren Silbers.

Tabelle VII a.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	$AgC_6H_{11}O_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	50·2238	0·1299	0·2019	0·402 *	0·402
20·5	32·3827	0·0905	0·1407	0·4364	0·433
40	41·4138	0·131	0·2036	0·494 *	0·494
52·5	46·2963	0·1618	0·2515	0·546	0·547
61	43·2550	0·1635	0·2542	0·5908	0·591
73·5	25·4260	0·108	0·168	0·6651*	0·6651

Tabelle VII b.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	$Ag\ (C_6H_{11}O_2)$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·9	52·264	0·1353	0·2104	0·404	0·4022
19·5	41·134	0·1130	0·1757	0·429	0·430
37·5	38·732	0·1210	0·1881	0·488	0·4864
52	39·299	0·1370	0·2130	0·5449	0·5451
64·7	38·675	0·1504	0·2340	0·6087	0·6118
73·5	23·495	0·100	0·1554	0·6650	0·6651

Tabelle VIII enthält die für je 10° berechnete Löslichkeit des diaethylessigsauren Silbers.

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°.
0	0·40159	
		0·001156
10	0·41315	
		0·001934
20	0·43249	
		0·002594
30	0·45843	
		0·003547
40	0·4939	
		0·004255
50	0·53645	
		0·004875
60	0·5852	
		0·00580
70	0·6432	

Diaethylessigsaurer Kalk.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure in Wasser suspendirt und mit $CaCO_3$ in einem Kochkolben mit Rückflusskühler schwach erwärmt, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirte, hierauf von Calciumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft, wobei sich prismatische Krystalle ausschieden. Die Kalkbestimmung gab folgendes Resultat.

0·442*g* bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Salz gaben 0·223*g* $CaSO_4$.

In 100 Gewichtstheilen Salz:

	Gefunden	Berechnet
Ca.....	14·83%	14·85%.

Über die Löslichkeit fand ich folgende Angaben für dieses Salz:

Conrad: 100 Theile Wasser lösen bei 23° 20·7 Theile Salz. Fittig: 100 Theile Lösung enthalten bei 26·5° 16 Theile wasserfreies Salz. Saytzew: 100 Theile wässeriger Lösung enthalten bei 18·5° 26·65 Theile wasserfreies Salz.

Tabelle IX a.
Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	$CaSO_4$	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	2·8785	0·3357	0·6663	30·119*	30·119
19·5	3·9145	0·4033	0·8005	25·706	25·727
47·5	3·4165	0·3005	0·5965	21·152*	21·152
62·5	5·027	0·4170	0·8277	19·710	19·675
71·5	3·951	0·3196	0·6343	19·126*	19·126

Tabelle IX b.
Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	$CaSO_4$	$Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	3·1238	0·362	0·718	29·855	30·119
19·5	3·026	0·330	0·655	25·676	25·727
47·5	3·122	0·273	0·542	21·01	21·152
60	5·045	0·420	0·834	19·805	19·868
71·5	4·846	0·391	0·776	19·066	19·126

In der Tabelle X ist die für je 10° berechnete Löslichkeit des diaethylessigsauren Kalks angeführt.

Aus den in der Tabelle IX a mit * bezeichneten Zahlen liess sich folgende Formel für die Löslichkeit dieses Kalksalzes berechnen:

$$L = 30{\cdot}119 - 0{\cdot}2617\ (T - 0{\cdot}7) + 0{\cdot}001498\ (T - 0{\cdot}7)^2.$$

Tabelle X.

Temp.	Berechnet	Abnahme der Löslichkeit für je 1°.
0	30·3039	
		0·24882
10	27·8157	
		0·21896
20	25·6261	
		0·18975
30	23·7386	
		0·15906
40	22·1480	
		0·12890
50	20·8590	
		0·09910
60	19·8680	
		0·06908
70	19·1772	

Diaethylessigsaurer Baryt.

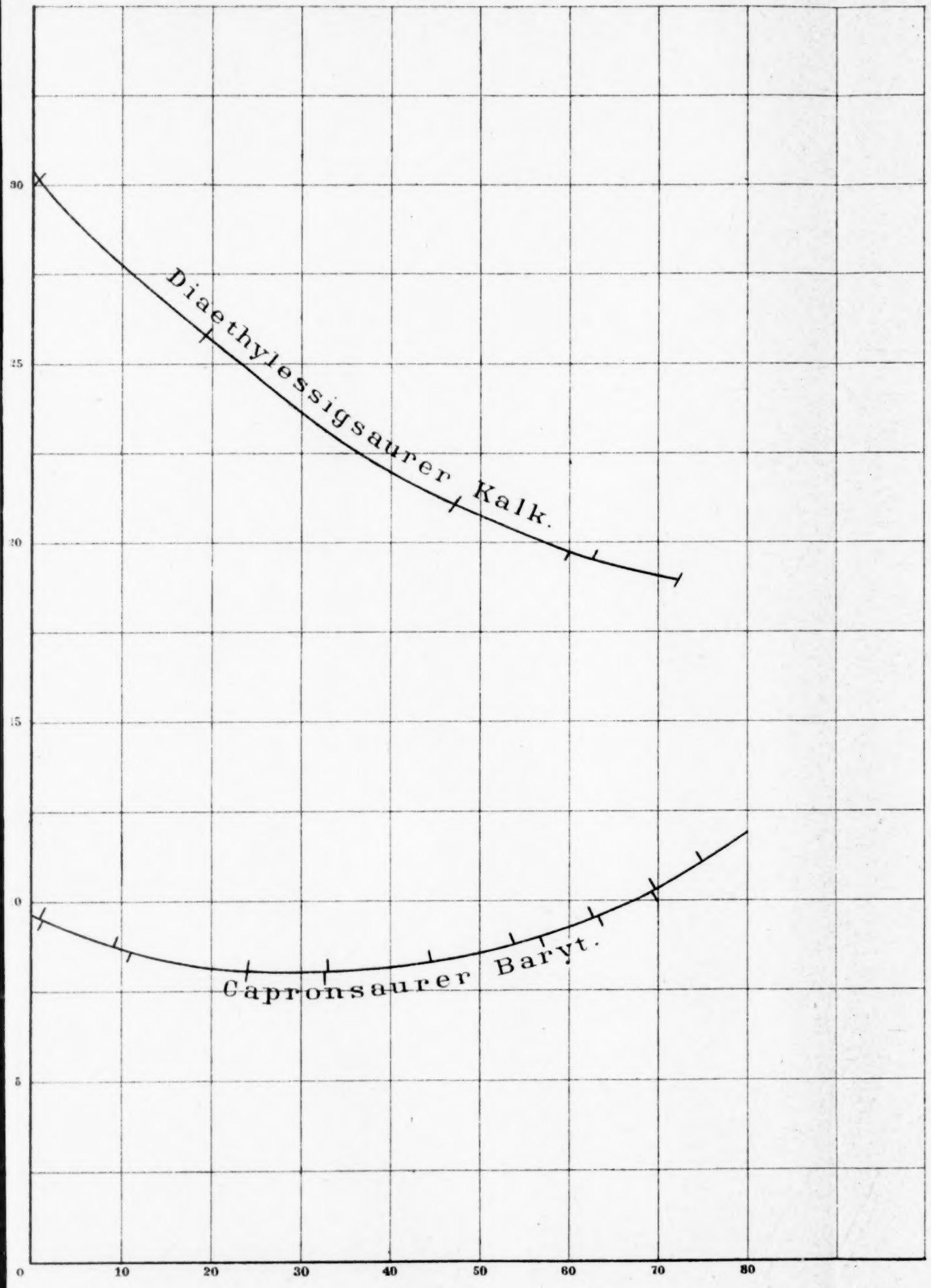
Derselbe wurde durch Sättigung wässeriger Diaethylessigsäure mittelst Baryumcarbonat dargestellt. Die vom letzteren abfiltrirte Lösung wurde behufs der Krystallisation ins Vacuum gestellt; aus der syrupartig gewordenen Masse schied sich das Salz in dicken Krusten aus, welche beim weiteren Trocknen verwitterten; da die Löslichkeit dieses Salzes eine ausserordentlich grosse ist, und da in Folge dessen die gesättigte Lösung kaum filtrirbar ist, so war ich gezwungen, von der Löslichkeitsbestimmung dieses Salzes abzustehen.

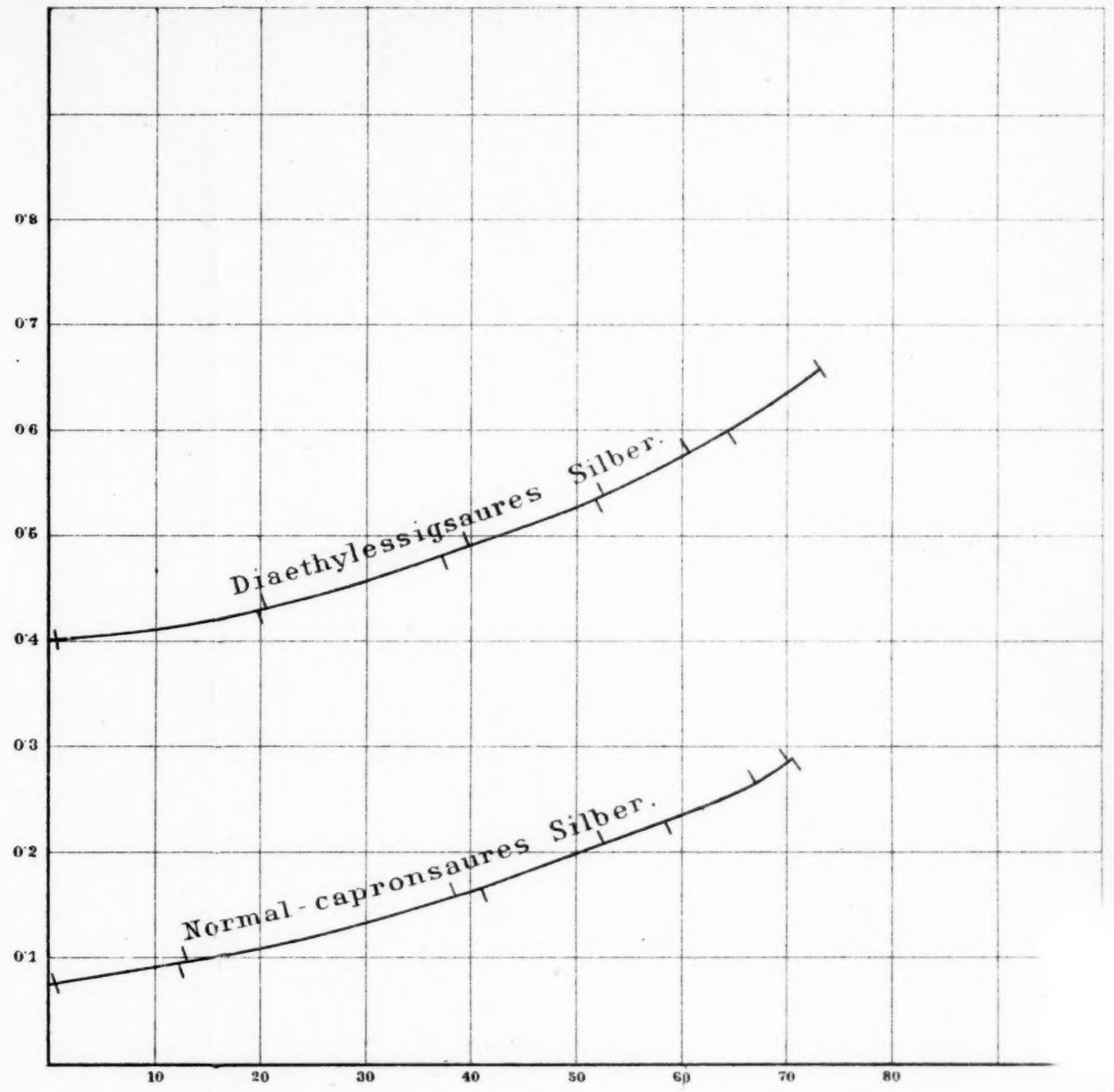
Um eine bessere Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der von mir untersuchten Salze zu ermöglichen, habe ich auf den beiliegenden Tafeln die Löslichkeitslinien derselben entworfen.

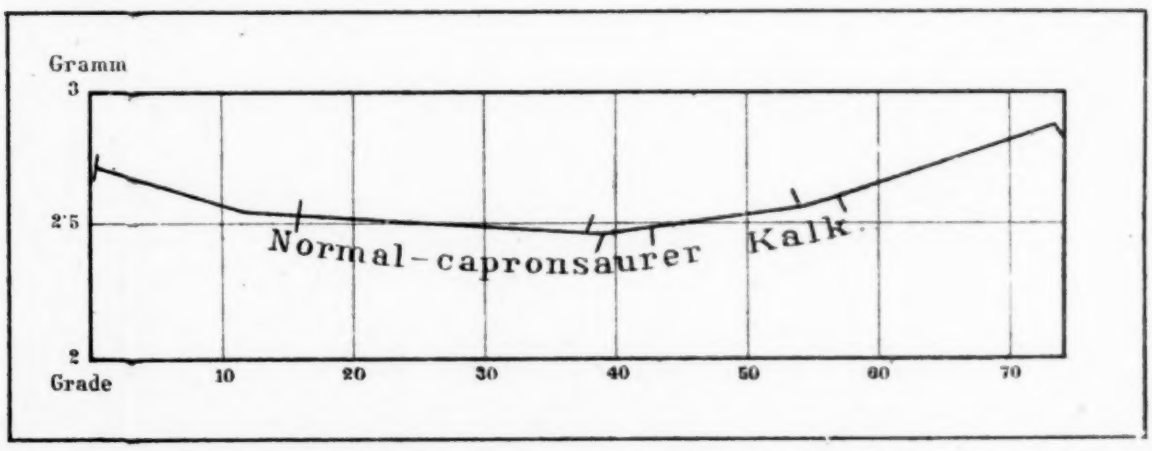
Zum Schlusse drängt es mich noch, der angenehmen Pflicht nachzukommen, dem Herrn Professor Lieben für seine rege Theilnahme an meiner Arbeit, sowie für seine Unterstützung während derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Tafelerklärung.

Die an den Curven befindlichen, aufwärts gerichteten Striche bedeuten die nach der Erwärmungsmethode gefundenen Punkte, während die abwärts gerichteten die nach der Abkühlungsmethode gefundenen Zahlen bedeuten.


Diaethylessigsaurer Kalk.
Capronsaurer Baryt.
30
25
20
15
0
5
0
10
20
30
40
50
60
70
80





Ph Lith Anstalt v J Barth in Wien

Über das Glyoxalbutylin und das Glyoxalisobutylin

von

Joseph Rieger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

I.

Das Glyoxalbutylin und dessen Abkömmlinge.

A. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Als ein neues Glied der schon zahlreichen Glyoxalinbasen habe ich das Glyoxalbutylin nach der bereits für die anderen Homologen befolgten und von Radziszewski[1] beschriebenen Methode dargestellt. Die wässerige Lösung von rohem Glyoxal und normalem Butylaldehyd wurde nämlich mit Ammoniak im Gaszustande gesättigt, nach Zusatz von Kalkhydrat der überschüssige Ammoniak auf dem Sandbade verdampft und die gebildeten Calciumsalze der in rohem Glyoxal vorhandenen organischen Säuren durch dreimaliges Behandeln des Rückstandes mit Alkohol getrennt. Die alkoholische Lösung der Base wurde bis zur Syrupconsistenz verdampft und aus einer Retorte abdestillirt. Neben geringen Mengen von Wasser und Alkohol ging bei 260—270° C. ein Öl über und nachher bei 270—275° C. eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu feinen Nadeln erstarrte. Der bei 260—270° C. übergehende Antheil gab nach sorgfältiger fractionirten Destillation eine dicke, ölige, geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1·0125 bei 20·1° C., welche constant bei 266—268° C. ($B = 738\,mm$) siedete. Beim Abkühlen wurde dieselbe sehr dickflüssig, erstarrte aber nicht

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2706; XVI, 487; XVI, 747; XVII, 1291.

bei —20° C. auch nach Zusatz einiger Krystalle des höher siedenden, festen Körpers. Trotz mehrmaliger Destillation im Wasserstoffstrome konnte sie nicht vollkommen farblos erhalten werden. Im Wasser war sie ziemlich leicht löslich, mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar.

Zahlreiche Elementaranalysen sowohl der bei 266—268° C. siedenden Flüssigkeit als auch des festen Körpers führten zu keinem positiven Resultate, unzweifelhaft wegen der in hohem Grade hygroskopischen Natur beider Körper. Möglichenfalls auch wegen Verunreinigung mit geringen Mengen eines fremden Körpers, welcher durch blosse Destillation nicht getrennt werden konnte. Dagegen bestätigten die Analysen der Salze beider Körper und deren Abkömmlinge nicht nur ihre Zusammensetzung, sondern erlaubten auch den Schluss zu ziehen, dass der flüssige und feste Körper identisch sind, und dass das Glyoxalbutylin eigentlich ein fester, krystallinischer, allen anderen Glyoxalinen analoger Körper ist, auf dessen Aggregatszustand die oben erwähnten Umstände Einfluss haben.

Das Glyoxalbutylin fällt die Lösungen der Salze schwerer Metalle und gibt auch mit der Pikrinsäure, der Wolframmolibden-, Phosphorwolfram- und Gerbsäure Niederschläge, verhält sich also analog den natürlichen Alkaloiden. Mit allen Säuren gibt es Salze, von denen folgende dargestellt wurden:

a) Das oxalsauere Glyoxalbutylin $(C_6H_{10}N_2)_2 . C_2H_2O_4 + 2H_2O$ bildet sich durch Einwirkung der Oxalsäure auf eine wässerige Lösung der Base und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in rhombischen Täfelchen, aus concentrirten in rhombischen langen Nadeln. Die Krystalle schmelzen bei 159—161° C., sind schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in heissem Alkohol und in kaltem Wasser. Sie verwittern an der Luft und werden matt, bei 110° C. verlieren sie vollständig ihr Krystallwasser. Analysen des Salzes ergaben folgende Resultate:

1. 0·1716 *g* Subst. lieferten: 0·02687 *g* N = 15·66% N
   ($B = 720\,mm$, $V = 24·9\,cm^3$, $t = 20·9°$ C.)
2. 0·2122 *g* Subst. lieferten: 0·035255 *g* N = 16·61% N
   ($B = 718\,mm$, $V = 33·2\,cm^3$, $t = 23·5°$ C.)
3. 0·1687 *g* Subst. lieferten: 0·1150 *g* H_2O = 7·52% H

4. 0·1610 *g* Subst. lieferten: $\begin{cases} 0\cdot2854\,g\ CO_2 = 48\cdot34\%\ C \\ 0\cdot1023\ „\ H_2O = 7\cdot08\%\ H \end{cases}$

Ber. für die Formel: $(C_6H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4+2H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{14} . . . 168	= 48·55%	—	—	verloren	48·34
H_{26} 26	= 7·51 „	—	—	7·52	7·08
N_4 56	= 16·18 „	15·66	16·61	—	—
O_6 96	= 27·76 „				
346	100·00%				

Der Percentgehalt an Krystallwasser wurde durch zweistündiges Erwärmen des Salzes im Luftbade bei 110° C. ermittelt:

0·1298 *g* Substanz verloren an Gewicht: 0·0136 *g* H_2O = 10.47% H_2O anstatt: 10·40% H_2O (berechnet für obige Formel).

b) Das wasserfreie oxalsauere Glyoxalbutylin von der Formel $(C_6H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4$ wird durch Einwirkung der alkoholischen Lösung der Oxalsäure auf eine alkoholische Lösung der Base als ein amorpher weisser Niederschlag erhalten. Es sublimirt theilweise gegen 170° C. und schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 190—195° C. Aus kaltem Wasser krystallisirt es in Formen der Modification *a)* und zeigt dann auch den nämlichen Schmelzpunkt. Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

0·1044 *g* Subst. lieferten: 0·018878 *g* N = 18·058% N (*B* = 722 *mm*, *V* = 16·4 *cm*³, *t* = 18·8° C.)

anstatt: 18·064% *N* (berechnet für obige Formel).

c) Das Platindoppelsalz, $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, bildet sich durch Einwirkung von Platinchlorid auf eine wässerige Lösung der chlorwasserstoffsauren Base und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in pomeranzengelben schiefen Prismen Es ist schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

Zwei Analysen desselben ergaben folgende Resultate:

1. 0·3120 *g* Subst. lieferten: 0·0983 *g* Pt = 31·50% Pt

2. 0·1925 „ „ „ 0·0603 „ „ = 31·32% „

anstatt: 30·99% Pt. (berechnet für obige Formel).

Ganz dieselben Salze wurden auch aus dem festen Körper dargestellt. Sie unterschieden sich in keiner Hinsicht von den oben beschriebenen, besassen dieselbe Krystallform und zeigten auch ein ganz analoges Verhalten. Ihre Identität wurde auch durch Analysen bestätigt, und zwar:

a) Das Platindoppelsalz gab nachstehende Resultate:

1. 0·3198*g* Substanz lieferten: 0·0963*g* Pt. = 30·12% Pt.
2. 0·1195 „ „ „ 0·0369 „ „ = 30·87% Pt.

anstatt: 30·99% Pt. berechnet für $(C_6H_{10}N_2)_2.HCl)_2.PtCl_4$;

b) das oxalsauere Salz gab nachstehende Resultate:

0·1447*g* Substanz gaben: 0·23522*g* N = 16·25% N
(*B* = 723·5*mm*, *V* = 21·5*cm*³, *t* = 19·1° C.)

anstatt: 16·18% N, berechnet für: $(C_6H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

B. Die Oxalinbasen.

Diese Basen habe ich nach der allgemeinen Methode von Radziszewski dargestellt. Das Glyoxalbutylin wurde nämlich mit Jod- oder Bromalkylen im Kolben am Rückflusskühler 2 bis 3 Stunden lang erwärmt, hierauf der entstandene dicke Syrup mit festem Ätzkali geschüttelt und das ölige Product der Einwirkung fractionirt.

Bei der Darstellung des Oxalmethylbutylin wurde die Base in überschüssigem Methylalkohol gelöst, um die Bildung der Molekularverbindung [1] des Oxalin mit Jodmethyl zu vermeiden; bei den übrigen Oxalinen wurden keine Lösungsmittel angewandt.

1. Oxalmethylbutylin
$C_6H_9(CH_3).N_2$.

Es ist eine dicke, farblose bei 214—216° C (B = 722*mm*) siedende Flüssigkeit, die bei 19·8° C. das specifische Gewicht 0·9850*g* besitzt. In kaltem Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform ist es sehr leicht löslich. Sein Platindoppelsalz, $[C_6H_9(CH_3)N_2.HCl]_2.PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in pome-

[1] Radziszewski und Szul, Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. 1292 und diese Mittheilung, S. 9, B. 1.

ranzengelben, rhombischen Prismen, welche bei den Analysen nachstehende Resultate gaben:

1. 0·1410*g* Substanz lieferten: 0·0412*g* Pt = 29·23% Pt
2. 0·1407 „ „ „ 0·0417 „ „ = 29·64% „

anstatt: 29·66% Pt. (berechnet für obige Formel).

2. Oxaläthylbutylin
$C_6H_9(C_2H_5)N_2$.

Es ist eine constant bei 218—222° C. (B = 736 *mm*) siedende Flüssigkeit, besitzt bei 16·5° C. ein specifisches Gewicht von 0·9593 und zeigt sonst ähnliche Eigenschaften wie die bereits beschriebene Base.

Sein Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_2H_5)N_2.HCl]_2.PtCl_4$, wird aus wässerigen Lösungen der chlorwasserstoffsauren Base durch Platinchlorid als pomeranzengelber, amorpher Niederschlag gefällt. Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

0·1643*g* Substanz gaben: 0·0468*g* Pt. = 28·48% Pt

anstatt: 28·44% Pt (berechnet für obige Formel).

2. Oxalpropylbutylin
$C_6H_9(C_3H_7)N_2$.

Diese Base ist eine bei 226—228° C. (B = 726 *mm*) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0·9393 bei 18·9° C. Ihr Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_3H_7)N_2.HCl]_2.PtCl_4$ ist in Alkohol und Äther unlöslich und krystallisirt aus heissem Wasser. Analysen desselben gaben folgende Resultate:

1. 0·0540*g* Substanz lieferten: 0·0145*g* Pt = 26·85% Pt
2. 0·0691 „ „ „ 0·0186 „ „ = 26·92% „
3. 0·0930 „ „ „ 0·0254 „ „ = 27·31% „

anstatt: 27·32% Pt (berechnet für obige Formel).

4. Oxalisobutylbutylin
$C_6H_9(C_4H_9)N_2$.

Nach dem Erwärmen von Glyoxalbutylin mit Isobutylbromid erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einem so dicken Syrup, dass derselbe nur in alkoholischer Lösung mit Kalilauge behandelt

werden konnte. Die durch fractionirte Destillation gereinigte Base siedet constant bei 231—233° C. ($B = 736 mm$) und besitzt bei 13·4° C ein specifisches Gewicht von 0·9403. Sie ist in überschüssigem kalten Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des Oxalisobutylbutylins ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in pomeranzengelben Nadeln. Dieselben gaben bei der Analyse nachstehende Resultate:

0·0972 *g* Subst. gaben: 0·0253 *g* Pt = 26·03% Pt
anstatt: 26·28% Pt ber. für die Formel $[C_6H_9(C_4H_9)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$.

5. Oxalbutylbutylin
$C_6H_9(C_4H_9)N_2$.

In der Darstellungsweise und den Eigenschaften gleicht diese Base der isomeren vorher beschriebenen. Sie siedet constant bei 242—245° C. ($B = 728 mm$), und besitzt ein specifisches Gewicht von 0·9379 bei 18·9° C. Von den schön krystallisirenden Doppelsalzen der Oxalinbasen mit den Salzen der schweren Metalle habe ich für diese Base folgende dargestellt:

a) Das Zinkdoppelsalz, $[C_6H_9(C_4H_9)N_2 . HCl] . ZnCl_2$, welches aber erst nach längerer Zeit und in so kleiner Menge herauskrystallisirt hat, dass ich es weder genauer zu beschreiben noch seine Analyse auszuführen im Stande war.

b) Das Cadmiumdoppelsalz $[C_6H_9(C_4H_9)N_2 . HCl]_2 . CdCl_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Die Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0·0680 *g* Substanz gaben: 0·0215 *g* Cl = 31·62% Cl
anstatt: 32·01% Cl (berechnet für obige Formel).

c) Das Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_4H_9)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, ist nur in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in rhombischen pomeranzengelben Nadeln. Analysen derselben gaben nachstehende Resultate:

1. 0·1343 *g* Substanz gaben: 0·0356 *g* Pt = 26·50% Pt
2. 0·1379 „ „ „ 0·0361 *g* „ = 26·18% „

anstatt: 26·28% Pt (berechnet für obige Formel).

Mit Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt[1] lieferte Oxalbutylbutylin das bis nunzu unbekannte Butyloxamid, welches sich nach Verdampfen der Lösung in Form feiner Nadeln ausgeschieden hatte. Durch zweimalige Sublimation gereinigt, bildet es sehr feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, welche gegen 130° C. sublimiren, bei 197—198° C. schmelzen und bei 196° C. wieder erstarren. Es ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Chloroform unlöslich, dagegen leicht löslich in denselben zur Siedetemperatur erwärmten Lösungsmitteln. Im Äther ist es ganz unlöslich. Die Analysen desselben ergaben folgende Resultate:

1. 0·0345 *g* Substanz lieferten: { 0·0636 *g* CO_2 = 50·29% C. / 0·0274 „ H_2O = 8·84 „ H.

2. 0·0400 „ „ „ { 0·0739 „ CO_2 = 50·26 „ C. / 0·0307 „ H_2O = 8·75 „ H.

	Berechnet für $C_2O_2N_2H_3(C_4H_9)$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_6	72	50·00%	50·29	50·25
H_{12}	12	8·33 „	8·84	8·75
N_2	28	19·44 „	—	—
O_2	32	22·23 „	—	—
	144	100·00%		

6. Oxalisoamylbutylin
$C_6H_9(C_5H_{11})N_2$

Diese Base siedet constant bei 250—252° C. (B = 724 *mm*), besitzt bei 18·9° C. ein specifisches Gewicht von 0·9197 und gleicht in allen übrigen Eigenschaften den anderen oben beschriebenen Oxalinbasen.

Ihr Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_5H_{11})N_2.HCl]_2.PtCl_4$, ist in kaltem Wasser unlöslich, krystallisirt aus siedendem Wasser oder als Alkohol in rhombischen pomeranzengelben Nadeln. Eine Analyse derselben ergab aus:

0·1935 *g* Substanz: 0·0485 *g* Pt = 25·06% Pt.
anstatt: 25·32% Pt (berechnet für obige Formel).

[1] Vergl. Radziszewski, Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 1289.
Vergl. Radziszewski und Szul, Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 1296.

II.

Das Glyoxalisobutylin und dessen Abkömmlinge.

A. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Diese Base hatte schon früher Professor Radziszewski[1] dargestellt und nur ihren Siede- und Schmelzpunkt sammt Analyse angegeben; die Beschreibung ihrer Salze und Abkömmlinge ist mir zu Theil geworden. Zur Darstellung des Glyoxalisobutylins habe ich die wässerige Lösung von rohem Glyoxal und Isobutylaldehyd mit wässerigem Ammoniak gesättigt und den Überschuss des letztern aus dem Sandbade ohne Zusatz von gelöschtem Kalk verdampft. Das mittelst Destillation und Krystallisation aus heissem Wasser gereinigte Glyoxalisobutylin ist ein fester, weisser, krystallinischer Körper, destillirt grösstentheils bei 256—260° C. und schmilzt bei 125—126° C. In heissem Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich.

Nachstehende Salze dieser Base habe ich untersucht:

a) Das chlorwasserstoffsauere Glyoxalisobutylin $C_6H_{10}N_2 . HCl$, dargestellt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die wässerige Lösung der Base. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, welche bei 105° C. schmelzen und an der Luft zerfliessen. Eine Analyse desselben ergab: 23·89% Cl, anstatt: 24·19% Cl.

b) Das bromwasserstoffsauere Glyoxalisobutylin $C_6H_{10}N_2 . HBr$, dargestellt auf analoge Weise, wie das chlorwasserstoffsaure Salz. Ich habe es auch als Nebenproduct bei der Einwirkung von Brom auf das im absoluten Äther gelöste Glyoxalisobutylin erhalten. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung scheidet es sich in Form einer krystallinischen, pilzartigen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Masse aus, welche bei 222° C. schmilzt. Eine Analyse derselben ergab: 41·36% Br anstatt 41·84% Br.

---

[1] Ber. d. d. ch. Ges. XVI. 747.

c) Das oxalsauere Glyoxalisobutylin von der Formel: $C_6H_{10}N_2 . C_2H_2O_4$, krystallisirt aus Wasser in Bündeln von langen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 194—195° C. schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind. Eine Analyse desselben ergab: 13·98% N, anstatt: 14·00% N.

B. Die Oxalinbasen.

1. Oxalmethylisobutylin
$C_6H_9(CH_3)N_2$.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Glyoxalisobutylin in einer Lösung von Methylalkohol bildet sich neben der gewünschten Oxalinbase auch ihre Molecularverbindung mit Jodmethyl. Behandelt man das Einwirkungsproduct mit Äther, so geht das Oxalmethylisobutylin in Lösung und die genannte Molecularverbindung bleibt ungelöst.

Das Oxalmethylisobutylin ist eine farblose, dicke, bei 205—206° C. constant siedende Flüssigkeit, welche bei 16·6° C. ein specifisches Gewicht von 0·9576 besitzt.

a) Sein Platindoppelsalz $[C_6H_9(CH_3)N_2 . HCl] . PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in rhombischen, pomeranzengelben Täfelchen, deren Analyse 29·65% anstatt: 29·66% Pt ergab.

b) Die Molecularverbindung des Oxalmethylisobutylin mit Jodmethyl von der Zusammensetzung: $[C_6H_9(CH_3)N_2] . CH_3J$, krystallisirt aus Wasser in rhombischen farblosen Prismen, welche bei 245—246° C. schmelzen. Eine Analyse derselben ergab: 47·74% J anstatt 47·69% J.

2. Oxalpropylisobutylin
$C_6H_9(C_3H_7)N_2$

ist eine bei 225—227° C. siedende Flüssigkeit und besitzt bei 20·1° C. ein specifisches Gewicht von 0·9299. In den übrigen Eigenschaften gleicht es den vorher beschriebenen Oxalinen.

Sein Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_3H_7)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, pomeranzengelben Nadeln, welche einer Analyse zufolge 27·36% Pt anstatt 27·32% Pt enthielten.

3. Oxaliso amylisobutylin

$C_6H_9(C_5H_{11})N_2$

ist ebenfalls eine Flüssigkeit, welche constant bei 246—248° C. ($B = 738\,mm$) siedet und bei 17·3° C. ein specifisches Gewicht von 0·9281 besitzt.

Das Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_5H_{11})N_2.HCl]_2.PtCl_4$ ist schwer in Alkohol und leicht löslich in Wasser, aus dem es in pomeranzengelben Nadeln krystallisirt. Eine Analyse desselben ergab: 25·28% Pt, anstatt 25·30% Pt.

Allgemeine Charakteristik

der Oxalinbasen des Glyoxalbutylins und des Glyoxalisobutylins.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Oxaline sind dicke, farblose Flüssigkeiten, die aber an der Luft bald gelblich werden; sie besitzen einen unangenehmen, an Carbylamine erinnernden Geruch. Ihre Siedepunkte wachsen mit Zunahme des Moleculargewichtes, die specifischen Gewichte dagegen stehen im verkehrten Verhältnisse zu den Siedepunkten, respective Moleculargewichten. Die Siedepunkte der Oxaline sind immer niedriger als diese der Glyoxalinbasen. Sie sind leichter als Wasser, in dem ihre Löslichkeit im verkehrten Verhältnisse zu den Moleculargewichten steht; mit Alkohol, Äther und Chloroform dagegen sind sie in allen Verhältnissen mischbar. Ihre wässerigen Lösungen fällen die Lösungen der Salze schwerer Metalle und verhalten sich gegen Pikrin-, Wolframmolibden-, Phosphorwolfram- und Gerbsäure ganz analog, wie die natürlichen Alkaloide, was schon Wallach[1] hervorgehoben hatte, als er sein Oxaläthylin (= Oxaläthyläthylin) mit Nicotin[2] verglichen hatte.

Schliesslich spreche ich meinem verehrten Professor Dr. Br. Radziszewski, der mir die Darstellung obiger Basen anempfohlen hatte und während der Arbeit mir seinen werthvollen Rath nicht sparte, meinen herzlichsten Dank aus.

---

[1] Ber. d. d. ch. Ges. VII. 330.

[2] Ber. d. d. ch. Ges. X. 1199.

Über moleculare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids

von

Dr. **Julian Schramm,**

Privatdocent an der k. k. Universität zu Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Bei den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst der Friedel-Crafts'schen Methode, nämlich durch Einwirkung von Haloidderivaten der Fettreihe auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid, hatte man bereits moleculare Umlagerungen beobachtet, infolge welcher man anstatt des erwarteten Kohlenwasserstoffes ein isomeres desselben erhalten hatte. So erhielt Gustavson bei der Einwirkung von Normalpropylbromid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid das Isopropylbenzol, welches bei der nämlichen Reaction auch aus Isopropylbromid entsteht.[1] Der interessante Vorgang bei dieser Umlagerung wurde mehr verständlich, als Kekulé und Schrötter bewiesen hatten, dass das Propylbromid selbst durch Einwirkung von Aluminiumbromid sich in das Isopropylbromid verwandelt.[2] Analog zu den von Gustavson ausgeführten Synthesen hatte auch M. Silva sowohl durch Einwirkung von Propylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, als auch durch Einwirkung von Isopropylchlorid, das Isopropylbenzol dargestellt.[3] Im Laufe ihrer Arbeiten über die synthetischen Wirkungen des Aluminiumchlorids hatten Friedel und Crafts durch Einwirkung von Isoamylchlorid auf Benzol in Gegenwart

---

[1] Ber. 11, 1251.

[2] Ber. 12, 2280, s. a. Gustavson: Journal der russ. chem. Ges. 15, 61.

[3] Bull. 43, 317.

von Aluminiumchlorid ein bei 185—190° C. siedendes Amylbenzol erhalten,[1] äusserten sich aber nicht darüber, ob es isomer ist, oder identisch mit dem nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isoamylbromid dargestellten Kohlenwasserstoffe. Erst J. Essner hatte sowohl durch Einwirkung von tertiärem Amylchlorid, als auch durch Einwirkung von käuflichem Amylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein ebenfalls bei 185—190° C. siedendes Amylbenzol dargestellt, welches ihm identisch schien mit dem Amylbenzol von Friedel und Crafts, und isomer mit dem bei 193° C. siedenden Isoamylbenzol von Fittig und Tollens.[2] Während nämlich letzteres bei der Einwirkung von Brom ein festes bei 140° C. schmelzendes Tribromderivat gab, lieferten die beiden anderen Amylbenzole flüssige Bromide.

Gemäss den angeführten Beobachtungen versuchte nun M. E. Gossin durch Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das tertiäre Butylbenzol oder das Trimethylphenylmethan darzustellen, in der Hoffnung, dass auch bei dieser Synthese eine moleculare Umwandlung stattfinden werde. Die Resultate des Versuches entsprachen aber nicht seiner Erwartung.[3] Er erhielt zwar einen bei 166—167° C. siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Analysen und Dampfdichte mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ übereinstimmten und welcher bei der Oxydation die Benzoësäure lieferte, hielt ihn aber für identisch mit dem nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutylbromid dargestellten Kohlenwasserstoffe, und zwar auf Grund einer directen Vergleichung der Eigenschaften beider Körper. Nur die geringe Menge eines bei 152—155° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, welchen Gossin bei der erwähnten Synthese als Nebenproduct erhalten hatte, hielt er für das tertiäre Butylbenzol. Gestützt auf diesen Versuch kam er nun zu dem Schlusse, dass bei den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Crafts'schen Methode nicht immer moleculare Umlage-

---

[1] Ann. chim. phys. [6] 1, 454.
[2] Bull. 36, 212.
[3] Bull. 41, 446.

rungen stattfinden, möglichenfalls erst unter gegebenen Bedingungen, und zwar unter Mitwirkung der Wärme.

Da ich bei der Wiederholung der Arbeit von Gossin, trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen, zu ganz anderen Resultaten gelangt bin, habe ich die Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Crafts'schen Methode theils einem erneuten Studium unterworfen, theils durch neue vervollständigt, und zwar nachstehende Reactionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht:

1. Die Erwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol;
2. „ „ „ tertiärem Butylchlorid auf Benzol;
3. „ „ „ Normalbutylchlorid,
4. „ „ „ Isoamylchlorid und von tertiärem Amylchlorid.

Die mit den gewählten Synthesen erzielten Resultate liefern einen Beitrag sowohl zur Kenntniss der Richtung der Reactionen, als auch der Bedingungen, unter welchen dieselben stattfinden.

1. Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zu 900 *gr* Benzol, welches mit 300 *gr* Aluminiumchlorid versetzt war, wurden allmälig von Zeit zu Zeit 300 *gr* Isobutylchlorid (Sdp. 67—69° C.) eingetröpfelt. Während der ganzen Zeit der Einwirkung, welche gegen 48 Stunden dauerte, wurde das Reactionsgefäss mit Eis abgekühlt.[1] Die Reaction verlief gleichmässig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff; trotz der niedrigen Temperatur entwickelte sich aber dabei in geringer Menge auch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich das Isobutylen. Das Product wurde nun portionenweise in ein mit Eisstücken gefülltes Gefäss eingegossen, und nach vollendeter Zersetzung die aufschwimmende Benzollösung abgehoben und mit Natronlauge gewaschen. Behufs weiterer Reinigung wurde das Product nach Versetzen mit verdünnter Natronlauge eine halbe Stunde lang mittelst eines Dampfstromes erwärmt, ebenso nach Abgiessen der Natronlauge auch nach Zusatz verdünnter

[1] Nachdem die Reaction begonnen, erstarrt Benzol nicht mehr bei dieser Temperatur.

Salzsäure. Beim Destilliren des schliesslich mit Wasser gewaschenen und getrockneten Productes stieg nach Abdestilliren des Benzols das Thermometer rasch auf 166° C. Nach mehrmaligem Fractioniren über metallischem Natrium erhielt ich schliesslich 255 *gr* des bei 166—168° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, anstatt der theoretisch berechneten Menge 436 *gr*, also gegen 60 pCt. Ausbeute.[1] Zum Zwecke einer genauen Bestimmung des Siedepunktes wurde das Product nochmals sorgfältig fractionirt, es siedete dann constant bei 167—167·5° C. (i. D.) bei 736 *mm* Luftdruck[2] und zeigte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8718. Es erstarrte nicht bei —20° C. Eine Analyse desselben gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{14} = C_6H_5 - C_4H_9$ übereinstimmten.

0·1299 *gr* Substanz gaben nämlich:
0·4244 *gr* CO_2 und 0·1249 *gr* H_2O

entsprechend:	89·10 pCt. C.	$C_{10}H_{14}$ verlangt:	89·55 pCt. C.
	10·68 „ H.		10·44 „ H.

Es ist also dasselbe Butylbenzol, welches bei der nämlichen Reaction Gossin erhalten hatte, er bestimmte nämlich den Siedepunkt auf 166—167° C. und das specifische Gewicht auf 0·8795 bei 0° C.

Behufs einer directen Vergleichung der Eigenschaften des erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit dem nach der Fittig'schen Methode dargestellten Isobutylbenzol, habe ich letzteres nach dem von Wreden und Znatowicz befolgten Verfahren,[3] nämlich durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Isobutyljodid und Brombenzol in Benzol dargestellt.[4] Aus 300 *gr* Isobutyljodid

---

[1] Aus der geringen Menge eines höher siedenden, nämlich bei 240—280° C. übergehenden Antheiles, scheiden sich Krystalle eines festen Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich des entsprechenden Dibutylbenzols aus.

[2] An dem benutzten Thermometer zeigte Wasser bei 736 *mm* Luftdruck den Siedepunkt 99·5° C. und Brombenzol 154·5° C.

[3] Ber. 9, 1606.

[4] Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutylbromid liefert nur eine ganz geringe Ausbeute an Isobutylbenzol, wie dies bereits Leeds (Ber. 3, 779) hervorgehoben hatte. Beispielsweise erhielt ich aus 375 *gr* Isobutylbromid und der entsprechenden Menge von Brombenzol, trotz sorgfältiger Führung der Synthese, nur etwa 15 *gr* Kohlenwasserstoff.

und 260 *gr* Brombenzol erhielt ich 60 *gr* ganz reinen Isobutylbenzols, also 27 pCt. Ausbeute. Dasselbe zeigte an demselben Thermometer und in demselben Apparate, wie das nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellte Butylbenzol, auch bei demselben Luftdruck von 736*mm* den Siedepunkt 170—170·5° C. (i. D.) und besass bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8578. Leeds[1] bestimmte das specifische Gewicht des Isobutylbenzols zu 0·8577 bei 16° C. Auch der Geruch der beiden Kohlenwasserstoffe ist ganz verschieden, während nämlich das nach der Fittig'schen Methode dargestellte Isobutylbenzol einen angenehmen, an das normale Propyl und Butylbenzol erinnernden Geruch besitzt, ist der Geruch des nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellten Butylbenzols etwas angreifend und erinnert etwa an Toluol.

Ich hatte keinen Zweifel mehr, dass das nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellte Butylbenzol gänzlich verschieden ist von dem Isobutylbenzol Fittig's, und auch die Derivate beider Kohlenwasserstoffe haben diese Annahme vollkommen bestätigt. Das nach der Fittig'schen Methode dargestellte Isobutylbenzol gab nämlich mit 1 Mol. Brom in Gegenwart von Jod ein Bromisobutylbenzol, welches bei 232—233·5° C. siedete (i. D. Bar. = 739 *mm*) und bei — 20° C. nicht erstarrte, das andere Butylbenzol lieferte unter den nämlichen Bedingungen ein bei 230—231·5° C. (i. D. Bar. = 736 *mm*) siedendes Brombutylbenzol, welches beim Abkühlen leicht und vollständig erstarrte und erst bei + 13—14° C. schmolz. Über dieses werde ich bei einer anderen Gelegenheit Näheres mittheilen können. Die gänzliche Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe erhellt übrigens auch aus ihrem Verhalten gegen Brom unter Mitwirkung des Lichtes: das Isobutylbenzol ist nämlich im Sonnenlichte gegen Brom äusserst empfindlich, ebenso wie die anderen von mir untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe;[2] das andere Butylbenzol ist bei der Einwirkung von Brom gegen das Licht vollkommen unempfindlich, auch nicht beim Erwärmen bis zur Siedetemperatur, worüber ich ebenfalls bei einer anderen Gelegenheit Näheres mittheilen werde.

[1] Ber. 3, 779.

[2] Ber. Bd. 18. 350, 606, 1272; Bd. 19. 212.

Aus der angeführten Untersuchung folgt also, dass der durch Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellte Kohlenwasserstoff das vierte bis nunzu unbekannte Butylbenzol ist, nämlich das tertiäre Butylbenzol oder Trimethylphenylmethan $C_6H_5 - C(CH_3)_3$. Gegenüber den Angaben von Gossin findet also bei dieser Synthese eine moleculare Umlagerung statt, und zwar in derselben Richtung, wie bei den oben erwähnten von Gustavson und von Silva ausgeführten Synthesen des Isopropylbenzols. Der von Gossin erwähnte, bei 152—155° C. siedende Kohlenwasserstoff bildet sich dabei gar nicht, ich habe ihn trotz mehrmals ausgeführter Synthese nicht auffinden können, und das Auftreten desselben kann ich mir nur auf die Weise deuten, dass Gossin vielleicht ein mit Propylchlorid verunreinigtes Isobutylchlorid verarbeitete und neben dem tertiären Butylbenzol auch das eben bei 152—153° C. siedende Isopropylbenzol erhalten hatte.

Um die Bedingungen der beschriebenen Synthese näher kennen zu lernen und etwa auch die Möglichkeit einer anderen Richtung der Reaction zu prüfen, habe ich dieselbe auch bei höheren Temperaturen ausgeführt. Kühlt man das Reactionsgefäss nicht mit Eis, sondern mit Wasser von 10—15° C., so entwickelt sich bei der Einwirkung neben Chlorwasserstoff viel mehr Butylen, wobei gleichzeitig die Ausbeute an Butylbenzol auf etwa 40—30 pCt. sinkt. Es bildet sich aber immer dasselbe Trimethylphenylmethan. Je höher die Temperatur bei der Einwirkung steigt, desto geringer ist die Ausbeute, und zwar in ganz engen Grenzen, denn schon beim Arbeiten bei etwa 20—25° C., wenn man auch keine Sorge trägt, dass bei nachherigem Zerlegen des Reactionsproductes dasselbe möglichst kalt bleibe, erhält man kein Trimethylphenylmethan mehr. Nach Abdestilliren von Benzol bleibt dann nur eine dicke, rothbraun gefärbte, klebrige Masse.

2. Einwirkung von tertiärem Butylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Diese Synthese habe ich ausgeführt, um das gehoffte tertiäre Butylbenzol direct mit dem aus Isobutylchlorid dargestellten zu vergleichen, unter der Annahme, dass bei der Einwirkung des

tertiären Butylchlorids keine moleculare Umlagerung stattfinden werde. Die Einwirkung wurde unter denselben Bedingungen und auf dieselbe Art ausgeführt, wie bei Isobutylchlorid. Aus 50 *gr* reinem aus Trimethylcarbinol dargestelltem tertiären Butylchlorid[1], 150 *gr* Benzol und 50 *gr* Aluminiumchlorid erhielt ich 44 *gr* ganz reinen Kohlenwasserstoffes (anstatt der theoretisch berechneten Menge 72·4 *gr*), also 60 pCt. Ausbeute. Dasselbe erwies sich identisch mit dem durch Einwirkung von Isobutylchlorid dargestellten Butylbenzol, es siedete nämlich bei 167—167·5° C. (i. D.) bei 736 *mm* Luftdruck und zeigte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8716. Um jeden Zweifel über die Identität der beiden Butylbenzole zu beseitigen, habe ich auch aus diesem durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in Gegenwart von Jod ein Bromderivat dargestellt. Dasselbe siedete ebenfalls bei 230—231·5 C. (i. D.), erstarrte beim Abkühlen und schmolz bei 13—14° C.

Wie zu erwarten war, übt auch bei dieser Einwirkung die Wärme gar keinen Einfluss auf die Richtung der Reaction, wohl aber auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, und zwar in einem noch höheren Grade als bei der Einwirkung des Isobutylbenzols, infolge der viel leichteren Zersetzbarkeit des tertiären Butylbenzols in Chlorwasserstoff und Butylen.

3. Einwirkung von normalem Butylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Das zu dieser Synthese erforderliche normale Butylchlorid wurde nach dem von Freund bei Isobutylalkohol befolgten Verfahren,[2] nämlich durch Erwärmen von normalem Butylalkohol

---

[1] Ich will bei dieser Gelegenheit einer ganz leichten Darstellungsweise des tertiären Butylchlorids aus Trimethylcarbinol erwähnen, da meines Wissens dieselbe noch nicht beobachtet wurde. Leitet man in mit ganz wenig Wasser verdünntes und mit Eis gekühltes Trimethylcarbinol Chlorwasserstoff ein, so wird die dickflüssig gewordene Lösung nach einiger Zeit trübe und scheidet sich in zwei Schichten, von denen die obere das tertiäre Butylchlorid ist. Chlorwasserstoff soll man so lange einleiten, bis die zwei Schichten vollkommen klar geworden sind und sich scharf getrennt haben. Die Ausbeute ist theoretisch.

[2] J. pr. Chem. [2] 12, 26.

mit überschüssigem Chlorwasserstoff im Wasserbade in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Die Einwirkung und das weitere Verarbeiten des Productes wurde auf die bei Isobutylchlorid beschriebene Weise ausgeführt. 75 *gr* Normalbutylchlorid, 300 *gr* Benzol und 80 *gr* Aluminiumchlorid gaben nach mehrmaligem Fractioniren des Reactionsproductes 54 *gr* eines bei 171·5—173·5° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, anstatt der berechneten Menge von 108 *gr*, also 50 pCt. Ausbeute. Die Elementaranalyse desselben lieferte folgende Resultate:

0·2066 *gr* Substanz gaben:
0·6792 *gr* CO_2 und 0·2014 *gr* H_2O.

entsprechend: 89·65 pCt. C. $C_{10}H_{14}$ verlangt: 89·55 pCt. C.
10·83 pCt. H. 10·44 pCt. H.

Zum Zwecke einer genauen Bestimmung des Siedepunktes wurde der Kohlenwasserstoff nochmals sorgfältig fractionirt, er siedete dann bei einem Luftdruck von 735·5*mm* bei 173·5—174·5° C. (i. D.) und besass bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8669.

Wie zu erwarten war, ist also der Kohlenwasserstoff verschieden vom Isobutylbenzol und von Trimethylphenylmethan, aber auch verschieden von dem nach der Fittig'schen Methode dargestellten normalen Butylbenzol, welches erst bei 180° C. siedet. Sein Geruch ist ganz verschieden von dem des normalen Butylbenzols und erinnert an Äthylbenzol. Um Zweifel zu beseitigen, habe ich auch die Verschiedenheit des erhaltenen Butylbenzols von dem Normalbutylbenzol durch Darstellung der Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe bewiesen. Das normale Butylbenzol liefert nämlich, wie ich bereits bewiesen habe,[1] beim Behandeln mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und dann mit 1 Mol. beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes und bei 70° C. schmelzendes $\alpha\beta$-Dibrombutylbenzol[2] und war quantitativ, wogegen das unter den nämlichen Bedingungen dargestellte Dibromderivat des fraglichen Butylbenzols flüssig ist und bei — 18° C. nicht erstarrt. Es ist also das secundäre Butylbenzol $C_6H_5 - CH(CH_3)(C_2H_5)$, welches bereits Radziszewski durch Einwirkung von Zinkäthyl

[1] Ber. 18, 1276.

[2] Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

auf das α-Phenylbromäthyl dargestellt hatte.[1] Merkwürdig und verschieden von den anderen isomeren Butylbenzolen verhält es sich bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, indem nämlich die Äthylgruppe abgespalten wird, liefert es zuerst Acetophenon und dann erst die Benzoësäure.

Zum Zwecke einer directen Vergleichung habe ich noch das secundäre Butylbenzol durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von α-Phenylbromäthyl und Äthyljodid in Benzol dargestellt. Die Reaction ist bei dieser Synthese erst beim Erwärmen bemerkbar und wird nach einiger Zeit stürmisch, wobei sich zugleich eine bedeutende Menge von freiem Jod ausscheidet. Infolge der ungleich leichten Zersetzbarkeit der beiden Haloidderivate ist aber die Ausbeute an secundärem Butylbenzol nur sehr gering, ich erhielt nämlich aus 150 *gr* α-Phenylbromäthyl und der entsprechenden Menge Äthyljodid kaum einige Gramme des bei 170—175° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, neben einer verhältnissmässig grossen Menge von Dimethyldiphenyläthan. Jedenfalls konnte ich aber die Identität desselben mit dem aus normalem Butylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellten Butylbenzol erweisen.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Normalbutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine moleculare Umlagerung stattfindet, unter Bildung des secundären Butylbenzols. Inwieferne die Wärme auf diese Synthese einen Einfluss ausübt, habe ich nicht untersucht, da die bereits bei Isobutylchlorid und bei dem tertiären Butylchlorid beschriebenen Beobachtungen unzweifelhaft auch hier massgebend sind.

4. Einwirkung von Isoamylchlorid und von tertiärem Amylchlorid auf Benzol in Gegenwart vom Aluminiumchlorid.

Wie schon erwähnt, wurde Amylbenzol durch Einwirkung von Isoamylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bereits von Friedel und Crafts dargestellt.[2] Wiewohl schon Essner erkannt hatte, dass dasselbe nicht identisch, sondern nur

[1] Ber. 9, 261.

[2] Ann. chim. phys. [6] 1, 454.

mit überschüssigem Chlorwasserstoff im Wasserbade in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Die Einwirkung und das weitere Verarbeiten des Productes wurde auf die bei Isobutylchlorid beschriebene Weise ausgeführt. 75 *gr* Normalbutylchlorid, 300 *gr* Benzol und 80 *gr* Aluminiumchlorid gaben nach mehrmaligem Fractioniren des Reactionsproductes 54 *gr* eines bei 171·5—173·5° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, anstatt der berechneten Menge von 108 *gr*, also 50 pCt. Ausbeute. Die Elementaranalyse desselben lieferte folgende Resultate:

0·2066 *gr* Substanz gaben:
0·6792 *gr* CO_2 und 0·2014 *gr* H_2O.

entsprechend: 89·65 pCt. C. $C_{10}H_{14}$ verlangt: 89·55 pCt. C.
10·83 pCt. H. 10·44 pCt. H.

Zum Zwecke einer genauen Bestimmung des Siedepunktes wurde der Kohlenwasserstoff nochmals sorgfältig fractionirt, er siedete dann bei einem Luftdruck von 735·5*mm* bei 173·5—174·5° C. (i. D.) und besass bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8669.

Wie zu erwarten war, ist also der Kohlenwasserstoff verschieden vom Isobutylbenzol und von Trimethylphenylmethan, aber auch verschieden von dem nach der Fittig'schen Methode dargestellten normalen Butylbenzol, welches erst bei 180° C. siedet. Sein Geruch ist ganz verschieden von dem des normalen Butylbenzols und erinnert an Äthylbenzol. Um Zweifel zu beseitigen, habe ich auch die Verschiedenheit des erhaltenen Butylbenzols von dem Normalbutylbenzol durch Darstellung der Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe bewiesen. Das normale Butylbenzol liefert nämlich, wie ich bereits bewiesen habe,[1] beim Behandeln mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und dann mit 1 Mol. beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes und bei 70° C. schmelzendes $\alpha\beta$-Dibrombutylbenzol[2] und war quantitativ, wogegen das unter den nämlichen Bedingungen dargestellte Dibromderivat des fraglichen Butylbenzols flüssig ist und bei — 18° C. nicht erstarrt. Es ist also das secundäre Butylbenzol $C_6H_5 - CH(CH_3)(C_2H_5)$, welches bereits Radziszewski durch Einwirkung von Zinkäthyl

[1] Ber. 18, 1276.

[2] Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

auf das α-Phenylbromäthyl dargestellt hatte.[1] Merkwürdig und verschieden von den anderen isomeren Butylbenzolen verhält es sich bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, indem nämlich die Äthylgruppe abgespalten wird, liefert es zuerst Acetophenon und dann erst die Benzoësäure.

Zum Zwecke einer directen Vergleichung habe ich noch das secundäre Butylbenzol durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von α-Phenylbromäthyl und Äthyljodid in Benzol dargestellt. Die Reaction ist bei dieser Synthese erst beim Erwärmen bemerkbar und wird nach einiger Zeit stürmisch, wobei sich zugleich eine bedeutende Menge von freiem Jod ausscheidet. Infolge der ungleich leichten Zersetzbarkeit der beiden Haloidderivate ist aber die Ausbeute an secundärem Butylbenzol nur sehr gering, ich erhielt nämlich aus 150 *gr* α-Phenylbromäthyl und der entsprechenden Menge Äthyljodid kaum einige Gramme des bei 170—175° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, neben einer verhältnissmässig grossen Menge von Dimethyldiphenyläthan. Jedenfalls konnte ich aber die Identität desselben mit dem aus normalem Butylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellten Butylbenzol erweisen.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Normalbutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine moleculare Umlagerung stattfindet, unter Bildung des secundären Butylbenzols. Inwieferne die Wärme auf diese Synthese einen Einfluss ausübt, habe ich nicht untersucht, da die bereits bei Isobutylchlorid und bei dem tertiären Butylchlorid beschriebenen Beobachtungen unzweifelhaft auch hier massgebend sind.

4. Einwirkung von Isoamylchlorid und von tertiärem Amylchlorid auf Benzol in Gegenwart vom Aluminiumchlorid.

Wie schon erwähnt, wurde Amylbenzol durch Einwirkung von Isoamylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bereits von Friedel und Crafts dargestellt.[2] Wiewohl schon Essner erkannt hatte, dass dasselbe nicht identisch, sondern nur

[1] Ber. 9, 261.

[2] Ann. chim. phys. [6] 1, 454.

isomer ist mit dem Isoamylbenzol von Fittig und Tollens, habe ich es dargestellt, um die beiden Kohlenwasserstoffe direct mit einander zu vergleichen. Die Ausbeute an Amylbenzol ist bei dieser Synthese geringer, als bei den Butylbenzolen, aus 170 *gr* Isoamylchlorid, 360 *gr* Benzol und 170 *gr* Aluminiumchlorid erhielt ich nämlich 52 *gr* Kohlenwasserstoff (anstatt 253 *gr*), also nur 20 pCt. Ausbeute. Der durch wiederholte Destillation sorgfältig gereinigte Kohlenwasserstoff siedet bei 187·5—188·5° C. (i. D.) bei 737 *mm* Luftdruck, und besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8683. Auch sein Geruch ist ganz verschieden von dem durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isoamylbromid dargestellten Amylbenzol. Die gänzliche Verschiedenheit der beiden Amylbenzole habe ich auch durch Darstellung ihrer Derivate bewiesen. Das Isoamylbenzol von Fittig und Tollens liefert nämlich beim Behandeln mit 1 Mol. Brom an der Sonne und dann mit 1 Mol. beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss sehr leicht ein festes, bei 128—129° C. schmelzendes $\alpha\beta$-Dibromisoamylbenzol, und zwar quantitativ,[1] während das nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellte Amylbenzol unter den nämlichen Bedingungen ein flüssiges Dibromderivat liefert, welches auch bei — 18° C. nicht erstarrt.

Auch bei der Einwirkung von Isoamylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid findet also eine moleculare Umlagerung statt, es bildet sich nämlich dabei ein Amylbenzol, welches von Fittig's Isoamylbenzol gänzlich verschieden ist. Ob aber dasselbe das secundäre Isoamylbenzol

$$C_6H_5 - CH(CH_3) - CH = (CH_3)_2,$$

oder das tertiäre Amylbenzol von der Constitution

$$C_6H_5 - C(CH_3)_2(C_2H_5)$$

ist, kann man aus seiner Bildungsweise nicht entscheiden.

Welche von den beiden angeführten Constitutionsformeln dem fraglichen Amylbenzol zukommt, habe ich durch directe Vergleichung desselben mit dem tertiären Amylbenzol und durch Darstellung der Bromderivate der beiden Kohlenwasserstoffe zu entscheiden versucht. Unter der Annahme, dass bei der Ein-

[1] Ich habe dasselbe bereits in der Siedetemperatur des Isoamylbenzols dargestellt und beschrieben (Ann. 218, 393).

wirkung von tertiärem Amylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid keine moleculare Umlagerung stattfindet, wie ich dies für das tertiäre Butylchlorid bewiesen habe, ist nämlich das nach dieser Methode von Essner dargestellte Amylbenzol für das tertiäre Amylbenzol anzusehen. Bei erwiesener Verschiedenheit desselben mit dem aus Isoamylchlorid dargestellten, würde also diesem die erste von den angeführten Constitutionsformeln zukommen.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche liessen aber die Frage unentschieden. Das nach Essner aus dem tertiären Amylchlorid[1] dargestellte Amylbenzol[2] zeigte nämlich nach sehr sorgfältiger Reinigung den Siedepunkt 188·5—189·5° C. (i. D.) bei 737 *mm* Luftdruck, und zwar in demselben Apparate und an demselben Thermometer, wie das aus Isoamylchlorid erhaltene, und besass bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8736. Die Siedepunkte waren also nur um 1° C. verschieden, und die specifischen Gewichte zeigten eine Verschiedenheit erst in der dritten Decimalstelle. Der Geruch der beiden Kohlenwasserstoffe liess ebenfalls keine namhafte Verschiedenheit wahrnehmen. Auch die Methode der Darstellung der (ex) Dibromderivate (durch Einwirkung von 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und dann 1 Mol. Brom beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss), die sich mir bei den anderen oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen als zweckmässig bewährt hatte, liess hier im Stiche, da beide Dibromderivate flüssig sind und bei — 18° C. nicht erstarren. Hoffentlich wird die Frage durch Darstellung anderer Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe zu lösen sein.

---

[1] Wie das tertiäre Butylchlorid aus dem Trimethylcarbinol, so lässt sich auch das tertiäre Amylchlorid sehr leicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den tertiären Amylalkohol oder Dimethyläthylcarbinol darstellen. Die Reaction geht aber bei dieser Einwirkung in einer etwas höheren Temperatur von Statten, etwa bei 15° C., so dass man beim Sättigen des Alkohols mit Chlorwasserstoff nicht mit Eis, sondern mit Wasser kühlen soll. Wegen des höheren Siedepunktes des tertiären Amylchlorids hat dies keinen Einfluss auf die Ausbeute, dieselbe ist theoretisch. Es ist zu bemerken, dass eine ähnliche ganz leichte Bildung des tertiären Amyljodids durch Sättigen des Dimethyläthylcarbinols mit Jodwasserstoff bereits Bauer beobachtet hatte (Ann. 220, 159).

[2] Ich erhielt bei dieser Synthese 40 pCt. Ausbeute.

Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass bei der Einwirkung der primären Monochlorderivate der Fettreihe auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid moleculare Umlagerungen stattfinden, und zwar in der Richtung, dass die Phenylgruppe nicht die Stelle des Chloratomes einnimmt, sondern sich mit einem secundären, respective tertiären Kohlenstoffatome[1] verbindet. Ebenso wie aus dem normalen Propylchlorid sich das secundäre Propylbenzol bildet, entsteht auch aus dem normalen Butylchlorid das secundäre Butylbenzol, aus dem Isobutylchlorid das tertiäre Butylbenzol, und aus dem Isoamylchlorid entweder das secundäre Isoamylbenzol, oder vielleicht das tertiäre Amylbenzol; jedenfalls aber kein Isoamylbenzol. Nur bei der Einwirkung solcher Chlorderivate, deren Chloratom bereits mit einem am wenigsten oder gar nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatome verbunden ist, finden keine Umlagerungen statt. Wie nämlich aus dem Isopropylchlorid sich das Isopropylbenzol bildet, so entsteht auch aus dem tertiären Butylchlorid das tertiäre Butylbenzol. Unzweifelhaft ist dies der Fall auch bei dem tertiären Amylchlorid.

Die von Kekulé und Schrötter beobachtete Umwandlung des normalen Propylbromides in das Isopropylbromid ist aber zur Erklärung des Vorganges der Umlagerungen nicht ausreichend, weil so eine Umwandlung des Haloidderivates nicht immer den Umlagerungen vorangeht. So haben schon Friedel und Crafts und dann Essner die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Isoamylchlorid untersucht, konnten aber keine Umwandlung desselben bemerken. Ich habe im Anschluss an die vorliegende Arbeit die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Isobutylchlorid untersucht, und kam zu ähnlichen Resultaten. Die Einwirkung ist hier sehr energisch, das Product erwärmt sich und es entwickelt sich neben Chlorwasserstoff ein gasartiger Kohlenwasserstoff; nach einiger Zeit ist die Reaction beendet, geht aber nach Zusatz neuer Mengen Aluminiumchlorid wiederum von Statten. Bei Anwendung von 60 *gr* Isobutylchlorid und 6 *gr* Aluminiumchlorid erhielt ich dabei sehr viel unverändertes Iso-

[1] Als secundäre und tertiäre Kohlenstoffatome bezeichne ich diejenigen Kohlenstoffatome, welche mit zwei, respective mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sind.

butylchlorid, daneben hochsiedende bei 200—250° C. übergehende Kohlenwasserstoffe, die sich mit Brom direct vereinigten, aber gar kein tertiäres Butylchlorid. Weil hier die Möglichkeit einer Wirkung der Wärme vorlag, indem nach Spaltung des Isobutylchlorids in Butylen und Chlorwasserstoff diese letzteren als Gase entweichen, ohne sich zu verbinden, habe ich diese Einwirkung auch unter sorgfältiger Kühlung bei 0° C. untersucht, erhielt aber wieder unverändertes Isobutylchlorid und hochsiedende Kohlenwasserstoffe. Es findet also bei dieser Einwirkung keine Umwandlung in das tertiäre Butylchlorid statt, sondern nur eine Spaltung des Isobutylchlorids in Chlorwasserstoff und Butylen, wobei sich wahrscheinlich ein Theil des letzteren polymerisirt. Wenn man aber berücksichtigt, dass Balsohn das Äthylbenzol aus Benzol und Äthylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt hatte,[1] und ebenso Essner das tertiäre Amylbenzol aus Benzol und Amylen, so ist leicht nach Zusammenstellung dieser Thatsachen mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit eine Einsicht in den Vorgang der Umlagerungen zu gewinnen. Das Aluminiumchlorid spaltet nämlich die Chlorderivate der Fettreihe in Chlorwasserstoff und in einen entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff, mit welchem letzteren sich Benzol in der Weise verbindet, dass die Phenylgruppe sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert:

$C_6H_5.H + CH_3-CH=CH_2 = C_6H_5-CH=(CH_3)_2$,

$C_6H_5.H + (CH_3)_2-C=CH_2 = C_6H_5-C\equiv(CH_3)_3$,

$C_6H_5.H + CH_3-CH_2-CH=CH_2 = C_6H_5-CH(CH_3)(C_2H_5)$.

Die Phenylgruppe nimmt also hier dieselbe Stelle ein, wie die Halogene bei der Vereinigung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, und dies steht auch im Einklang mit den Beobachtungen V. Meyer's über die negative Natur der Phenylgruppe.[2] Es ist zugleich einleuchtend, dass bei Synthesen mit dem Isopropylchlorid, dem tertiären Butyl und Amylchlorid keine molecularen Umlagerungen stattfinden können.

---

[1] Bull. 31, 540.

[2] Ber. 20, 534.

Zur Kenntniss des Strychnins

von

W. F. Loebisch und **H. Malfatti.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie
der k. k. Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Es erhielten Loebisch und Schoop[1] sowohl bei der Destillation des Strychnins über roth glühendem Zinkstaub, als bei der trockenen Destillation des Strychnins als Spaltungsproduct Carbazol, einen Körper, welcher bis dahin unter den Spaltungsproducten eines Alkaloides noch nicht aufgefunden war. Da dieselben schon früher beim Schmelzen von Strychnin mit Ätzkali[2] im Einklang mit einer Angabe von H. Goldschmidt Indol erhielten, so gaben sie der Vermuthung Ausdruck, dass das Carbazol bei den oben genannten Reactionen aus Indolderivaten unter Abspaltung von Acetylen und Kohlensäure entstanden sein dürfte.

Diese Vermuthung wäre nach unserer Ansicht gestützt, wenn bei einer gelinden pyrogenen Einwirkung auf Strychnin, nur Indol beziehungsweise schon bekannte Indolderivate und gar kein oder sehr wenig Carbazol auftreten würden. Gegenüber den hohen Temperaturen, welche bei den Eingangs erwähnten Reactionen zur Geltung kamen, durften wir vorsichtiges Erhitzen des Strychnins mit Natronkalk als minder energischen Eingriff betrachten und haben daher das Studium dieser Reaction in Angriff genommen.

Wir haben Strychnin in Portionen von 5—10 *g* mit der ungefähr zehnfachen Menge von Natronkalk in an einem Ende zu-

---

[1] Diese Ber. 94. Bd., II. Abth. S. 733.

[2] Ibidem. 93. Bd., II. Abth., S. 510.

geschmolzenen Glasröhren erhitzt. Das offene Ende der Röhre mündete in tubulirte Absorptionsgefässe, deren erstes mit verdünnter Salzsäure und das darauffolgende mit Bromwasser beschickt war. So lange die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde, ging ein wässeriges, gelbe Öltröpfchen führendes Destillat über; wenn man die Temperatur allmälig steigerte, wurde das Destillat zunächst dickflüssiger, schliesslich theerähnlich. Schon bei mässiger Hitze schied sich an dem mit den Absorptionsröhren verbundenen Ende des Glasrohres ein honiggelbes, krystallinisch körniges Destillat ab, welches in Berührung mit Wasser oder an feuchter Luft zu einer weissgelblichen dickflüssigen Masse zerfloss. Es traten überdies gasförmige Producte auf, welche beim langsamen Gang der Destillation mit schwach leuchtender Flamme brannten, beim stärkeren Erhitzen wurde die Flamme stärker leuchtend, zugleich schied sich an den Wänden der Absorptionsröhren ein gelblich-krystallinischer Belag aus, welcher die Reactionen des Carbazols zeigte. Diese krystallinische Abscheidung konnte auch noch in grösseren Mengen erhalten werden, wenn man jenseits der Absorptionsröhren mit Alkohol getränkte Baumwolle anbrachte.

Nachdem wir uns auf kurzem Wege vom Auftreten des Carbazols als Product der Einwirkung von Natronkalk auf Strychnin überzeugt hatten; haben wir in Bezug auf die oben erwähnte Frage, ob das Carbazol nicht etwa erst bei stärkerer Erhitzung gebildet wird, Strychnin mit Natronkalk gemengt, im an einem Ende offenen Glasrohr im Bombenkasten erhitzt. Der Versuch ergab, dass das Carbazol bei dieser Reaction schon wenige Grade über den Schmelzpunkt des Strychnins, und zwar schon bei 290° C. aus diesem abgespalten wird.

Wir erhielten bei den erwähnten Versuchen überdies den Eindruck, dass bei dieser Reaction das Carbazol in viel grösserer Menge auftritt als selbst bei der Destillation des Strychnins über rothglühendem Zinkstaub. Da nun Loebisch und Schoop das Carbazol, welches sie bei der letzteren Einwirkung erhielten, nur durch dessen Reactionen und durch den Schmelzpunkt identificirten, welch' letzterer beim Carbazol aus Strychnin eine allerdings nur geringe Differenz von —3° gegenüber dem reinen Carbazol zeigte; so hielten wir es für wünschenswerth, das Auf-

treten des Carbazols als Spaltungsproduct des Strychnins auch noch durch die Elementaranalyse bestätigt zu haben.

Während wir uns mit der Isolirung der bei der Einwirkung von Natronkalk auf Strychnin entstehenden Producte beschäftigten, wobei namentlich die Reindarstellung des Carbazols grosse Opfer an Zeit forderte, erschienen zwei Mittheilungen von C. Stoehr,[1] in welchen dieser über die Resultate berichtet, die er bei der Destillation von salzsaurem Strychnin mit Kalk in Glasröhren, wobei die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde, erlangte.

Da wir nun bei der Einwirkung von Natronkalk auf Strychnin im Wesentlichen dieselben Producte erhielten wie C. Stoehr bei der von ihm ausgeführten Reaction, mit dem Unterschiede dass bei uns auch noch Carbazol auftrat und wir überdies bei der Wiederholung der Versuchsanordnung nach C. Stoehr ebenfalls Carbazol fanden; so genügt es, in Folgendem nur jene Operationen ausführlicher zu schildern welche die Isolirung und Reindarstellung des Carbazols zum Zwecke hatten.

Es wurden die in den Vorlagen (mit Ausnahme jener, welche mit Bromwasser beschickt war) befindlichen Destillationsproducte in Äther aufgenommen. Die ätherische, blaugrün fluorescirende Lösung wurde zur Isolirung etwaiger Pyridinbasen mit Salzsäure gewaschen und hierauf der Äther abgejagt. Es blieb eine theerartige Masse zurück, welche nun wieder mit einer geringen Menge Äther versetzt, sich zum Theil löste; aus der Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen mehr weniger dunkelviolett gefärbte Krystalldrusen ab. Nach mehrfachen Versuchen, die Krystalle von den anhängenden theerigen Substanzen zu trennen, zeigte sich hiezu käufliches Ligroin (Siedep. 60 bis 80° C.) am brauchbarsten. Nach längerem Waschen des Ätherrückstandes mit Ligroin blieb auf dem Filter eine dunkelgrau gefärbte krystallinische Masse zurück. Diese wurde nun in Anbetracht, dass Loebisch und Schoop beim Schmelzen von Strychnin mit Kali Indol erhielten, mit Wasserdampf destillirt. Im wässerigen Destillate, auch schon in der Destillationsröhre,

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XX. S. 810 und 1108.

schieden sich nach kurzer Zeit weisse krystallinische Blättchen aus.

Beim Versetzen einer Probe des Destillates mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumnitrit und Salzsäure entstand kein röthlicher, sondern ein gelblich weisser Niederschlag. Es wurde daher das Destillat mit Salzsäure schwach angesäuert und hierauf mit concentrirter Pikrinsäurelösung versetzt, es entstand ein rother Niederschlag, welcher sich bei der weiteren Untersuchung als Skatolpikrat erwies. (S. später.)

Nach dem Abjagen des Skatols blieb nun ein hellgraues krystallinisches Pulver zurück, aus Carbazol und anhängenden harzigen Producten bestehend. Zur Reindarstellung des Carbazols wurde die krystallinische Masse zunächst in schwach salzsäurehältigem heissen Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten der Lösung in braunroth gefärbten Kryställchen ausschied. Durch mehrfaches Umkrystallisiren dieser Kryställchen aus Ligroin wurde wohl ein ziemlich weisses Product erhalten, dasselbe zeigte jedoch einen Schmelzpunkt, der um etwa 8° C. tiefer lag als der des reinen Carbazols. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes, wurde auch durch erneuertes Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol und Benzol nicht erreicht. Die mikroskopische Prüfung der beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen glänzenden Tafeln zeigte, dass ein zweiter Körper in Form feinerer Blättchen in die einzelnen Krystallindividuen des Carbazols eingelagert war. Eine Trennung von diesen Kryställchen durch Sublimation im Wasserstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen, bei vermindertem Luftdruck, wurde ohne Erfolg versucht. Schliesslich gelang es durch dreimaliges Umkrystallisiren, aus Chloroform und noch einmal aus Alkohol, glänzend weisse Kryställchen zu erhalten vom Schmelzpunkt 233° C. (unc.). Käufliches, aus Alkohol umkrystallisirtes Carbazol schmolz auf der anderen Seite desselben Thermometers bei der gleichen Temperatur.

Die Verbrennung dieser Krystalle lieferte Zahlen, welche für Carbazol stimmen.

0·2219*g* Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet ergaben 0·6977*g* Kohlensäure und 0·1135*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N$
C.....	85·75	86·2
H	5·68	5·4

Beim Waschen des oben erwähnten krystallinischen Ätherrückstandes mit Ligroin geht ausser der zu entfernenden theerartigen Masse der grösste Theil des Skatols neben einer beträchtlichen Menge von Carbazol in Lösung. Letzteres aus der Ligroinlauge im reinen Zustande zu isoliren, gelang jedoch nicht Es wird nämlich das Carbazol von einem später zu schildernden, mit dem Skatol destillirenden Öl in Lösung gehalten. Nach Entfernung dieser beiden Substanzen ist das Carbazol mit einem violettrothen, harzartigen Körper verunreinigt, von welchem es nicht frei zu machen war, trotzdem die minimalsten Mengen des Rückstandes kräftige Carbazolreaction gaben; so dass wir den Eindruck erhielten, dass auf der oben geschilderten Weise kaum die Hälfte des bei der Zerlegung des Strychnins mit Natronkalk entstandenen Carbazols erhalten wurde.

Die Ausbeute an reinem Carbazol betrug trotz der bedeutenden Verluste, 0·5 Procent des angewandten Strychnins.

Der oben erwähnte violettrothe harzartige Körper bildet sich schon bei längerem Stehen des salzsauren Rohproductes an der Luft, rascher noch beim Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Ligroin scheidet es sich als rothes, in der Wärme unlösliches harzartiges Pulver aus. Dieses ist beim Erwärmen mit Wasser etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch pulverig aus; in Alkohol löst es sich mit intensiv rothvioletter Farbe, die Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub entfärbt. Aus der von Zinkstaub abfiltrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine weisse, in Äther übergehende Base aus, die sich an der Luft rothbraun färbt, sich in Alkohol mit rother Farbe löst, in gleicher Weise auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wurde durch Zinkstaub entfärbt, jedoch konnte durch Eisenchlorid, Bleisuperoxyd etc. die ursprüngliche rothviolette Färbung der Lösung nicht wieder hergestellt werden. Das Verhalten dieses die Cellulosefaser stark färbenden Körpers erinnert an das von Farbstoffen der Triphenylmethangruppe oder, woran in unserem Falle noch eher zu denken wäre, an das Verhalten der von Emil Fischer[1] und dessen Schülern geschilderten Rosindole.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XX. 815.

Während das vom mit Ligroin gewaschenen carbazolhältigen Krystallbrei durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennte Skatol auffälliger Weise keinen fäcalen, sondern nur einen schwach aromatischen Geruch zeigte, sich auch an der Luft nicht röthete; war das aus der Ligroinlauge in der gewöhnlichen Weise dargestellte und gereinigte Skatol mit einem gelben Öle verunreinigt, stark fäcal riechend und nahm an der Luft bald eine intensiv rothe Färbung an. Auch Stoehr[1] erwähnt dieses gelbe Öl, welches auf dem Destillate schwamm und das er für einen Kohlenwasserstoff hält. Beim Abpressen des Skatolpikrates bleibt dieser ölige Körper im Papier zurück. Betupft man eine solche ölige Stelle mit einem mit rauchender Salpetersäure benetzten Glasstab, so erhält man eine violette Färbung, also die Reaction des Indols.

Ein ähnlicher, möglicher Weise derselbe ölige Körper scheint auch, ebenso wie das Indol und Skatol bei der fäulnissartigen Zersetzung der Eiweissstoffe im Darme zu entstehen und von hier aus resorbirt in den Harn überzugehen, aus welchem er als Nebenproduct bei der Darstellung der aromatischen Oxysäuren erhalten wird.

Es berichtet nämlich E. Baumann[2] von öligen Tropfen, welche er unter obigen Verhältnissen erhielt, die gegen rauchende Salpetersäure ein ähnliches Verhalten wie das Indol zeigten, deren verdünnte wässerige Lösung bei der Fäulniss nicht unerhebliche Mengen von Skatol lieferte. Auch Brieger berichtete schon wenig früher[3] über ein bräunliches stinkendes Öl, welches bei der üblichen Darstellung des Indols im Destillate herumschwamm und, mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, schön violett wird. Nachdem Indol und Skatol, welche bisher als Producte des Eiweisszerfalles bekannt waren, nun auch als Spaltungsproducte des Strychnins nachgewiesen sind; ist es immerhin von Interesse, darauf hinzuweisen, dass eine, mit dem das Skatol des Strychnins begleitenden öligen Körper, der uns mit Salpetersäure die Indolreaction gab, identische oder nahe verwandte

---

[1] Diese Ber. S. 603.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII., S. 284.
[3] Zeitschr. für physiolog. Chemie. III., S. 146.

Substanz auch unter den Spaltungsproducten des Eiweisses als Begleiter des Indols auftritt.

Über die aus dem Rohproducte der Destillation des Strychnins mit Natronkalk durch Schütteln mit Salzsäure aufgenommenen basischen Körper berichten wir in Kürze, dass die Ergebnisse der Untersuchungen sich im Wesentlichen mit denen von Stoehr[1] decken. Auch wir erhielten als Hauptproduct eine Pyridinbase, welche sich nach ihrem Verhalten identisch mit dem von Stoehr gefundenen β-Methylpyridin erwies.

Die Analyse des bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrockneten Platindoppelsalzes ergab:

0·9812*g* Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·3189*g* *Pt*, entsprechend 32·5% *Pt*. Für $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ berechnen sich 32·7%.

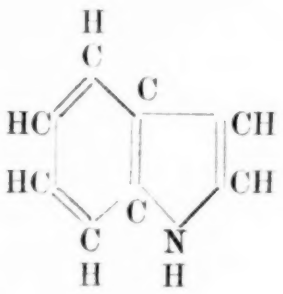
Hat man die obige Basis aus der salzsauren Lösung der Pyridinbasen mit Quecksilberchlorid gefällt, so bleibt noch eine zweite Base in Lösung, welche Stoehr durch theilweises Neutralisiren der Lösung mit kohlensaurem Natron in Flocken abschied. Diese Basis konnten wir nur einmal aus einem Reactionsproducte abscheiden. Bei einer Wiederholung des Versuches in einem zweiten Falle erhielten wir unter scheinbar gleichen Bedingungen nur eine sehr geringe Menge einer harzartigen gelben Verbindung, deren Untersuchung wir nicht weiter verfolgten. Eine von Stoehr überdies noch erwähnte secundäre Base konnten wir jedoch nicht auffinden.

Aus dem vorgelegten Bromwasser konnte weder Acetylen- noch Aethylenbromid erhalten werden. Es schied sich aus der durch einen Luftstrom und durch Schütteln mit Soda von Brom befreiten Lösung eine geringe Menge eines gelblichen pulverigen Niederschlages aus. Wurden die gasförmigen Destillationsproducte vor dem Eintritt in Bromwasser früher durch Absorptionsröhren geleitet, die mit Wasser gefüllt waren, dann konnte man aus dem Bromwasser nur minimale Mengen jenes pulverigen Niederschlages erhalten. Wir vermuthen daher, dass das gelbe Pulver nur aus Bromirungsproducten mitgerissener theeriger Destillate bestand.

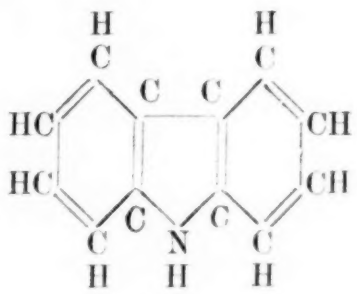
---

[1] Diese Ber. S. 603 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XX., S. 2727.

Demnach erhielten wir als Producte der Destillation des Strychnins mit Natronkalk ausser den von Stoehr bei der Destillation von salzsaurem Strychnin mit Ätzkalk erhaltenen Skatol und β-Methylpyridin auch noch Carbazol. Dieses erhielten wir, wenn auch in geringerer Menge, wie oben erwähnt, auch bei der Anordnung des Versuches nach Stoehr. Vielleicht ist es gestattet, zwischen dem Carbazol und dem Skatol (Methyl-Indol) eine nähere Beziehung anzunehmen, indem man der Auffassung des Indols von Bayer und Emmerling[1] als Benzol-Pyrrol folgend, das Carbazol als Dibenzol-Pyrrol, beziehungsweise als Indol-Benzol ansieht:



Indol.



Carbazol.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. II., S. 679 und III., S. 517.

Einwirkung von Ammoniak auf Methylaethylacroleïn

von

Eduard Hoppe.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Von den Homologen des Acetaldehyds gibt ein Theil bei der Einwirkung von Ammoniak directe Additionsproducte, so der Acetaldehyd selbst, der Butyraldehyd, der Isovaleraldehyd, der Oenanthaldehyd und der Propionaldehyd; ein anderer Theil dieser gesättigten Aldehyde liefert Alkyliden-Polyamine, complicirt zusammengesetzte Verbindungen, welche sich von mehreren Molekülen Ammoniak ableiten, in welchen der Wasserstoff äquivalent durch Alkyliden ersetzt ist.

Zu diesen gehört der Formaldehyd, aus welchem das Hexamethylentetramin[1] $(CH_2)_6N_4$ entsteht und der Isobutyraldehyd, aus welchem das Oxyheptaisobutylidenamin[2] $N_6\ (C_4H_8)_7H_6O$ entsteht, das beim Erhitzen in Ammoniak, Isobutyraldehyd und Triisobutylidendiamin[3] $(C_4H_8)_3N_2$ oder — wenn die Erhitzung langsam vorgenommen wird — in Isobutenylbutylidenamin[3] $C_8H_{15}N$ zerfällt.

Auch der Oenanthaldehyd liefert ein Trioenanthylidendiamin[4] $(C_{17}H_{14})_3\ N_2$ und der Acetaldehyd das Hydracetamid[5] $C_6H_{12}N_2$.

---

[1] Butlerow: Ann. 115, 322.
[2] Lipp: Ann. 205, 4.
[3] Lipp: Ann. 211, 345 und 349.
[4] Schiff: Ann. Spl. 3, 367.
[5] Schiff: Ann. Spl. 6, 1; Strecker: Ann. Spl. 6, 255.

Die directen Additionsproducte sind sämmtlich mehr oder weniger unbeständig, schon durch den Einfluss verdünnter Säuren in der Wärme zersetzlich und geben bemerkenswertherweise, wenn man sie erhöhten Temperaturen aussetzt, unter Ammoniakabspaltung Körper, welche als Homologe des Pyridin anzusprechen sind.

So haben Ador und Baeyer[1] aus Aldehydammoniak Aldehydcollidin und daneben Paracollidin erhalten und Vohl[2] diese Angaben bestätigt; desgleichen erhielten Dürkopf und Schlaugk[3] durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Paraldehyd ein Collidin.

Aus Propionaldehydammoniak erhält man nach Waage[4] beim Erhitzen ein Parvolin $C_9H_{13}N$, welches übrigens auch — wie Plöchl[5] ankündigt — entstehen soll, wenn man Propionaldehyd in eine Salmiaklösung einträgt; ein Parvolin wurde auch von Dürkopf und Schlaugk[6] dargestellt durch Erhitzen von je einem Molekül Propionaldehydammoniak mit je drei Molekülen Paraldehyd.

Butyraldehyd liefert, wie Schiff[7] behauptet, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, zunächst eine Base, welche nur in ihrem Platindoppelsalze $(C_{16}H_{29}NO.HCl)_2PtCl_4$ fassbar ist, und freigemacht sofort in Wasser und Paraconiin zerfällt.

Aus Isovaleraldehyd entsteht bei Einwirkung von Ammoniak bei hoher Temperatur Valeritrin, welchem Liubawin[8] die Formel $C_{15}H_{27}N$ zuschreibt.

Die Homologen des Acrylaldehyds sind viel weniger eingehend studirt und nur soviel scheint festzustehen, dass sie die einfachen Ammoniakadditionsproducte, wie wir sie beim Acetaldehyd, Butyraldehyd u. s. w. beobachten können, nicht liefern.

---

[1] Ann. 155, 297 u. 306.
[2] Jahresber. 1870, 807.
[3] Berl. Ber. 18, 920 u. 3432.
[4] Monatsh. f. Chemie IV, 708.
[5] Berl. Ber. 20, 722.
[6] Berl. Ber. 21, 386.
[7] Ann. 157, 352.
[8] Berl. Ber. 5, 1101 u. 6. 1460.

Denn schon die einfachst zusammengesetzte Verbindung, welche aus einem ungesättigten Aldehyd und Ammoniak erhalten werden konnte, das Acroleïnammoniak, ist kein einfaches Additionsproduct mehr, sondern offenbar aus einem solchen durch Condensation entstanden. Doch erhält man hieraus analog den einfachen Aldehydammoniakverbindungen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung ein Homologes des Pyridin: das Picolin (Baeyer[1]). Claus[2] fand, dass das Acroleïnammoniak beim Erhitzen unter Ammoniakabspaltung in eine Base $C_{12}H_{19}NO_2$ übergeführt werden könne; auch aus dem Crotonaldehyd, allerdings bei einer Abkühlung auf —20°, erhielt Combes[3] eine sauerstoffhältige Base $C_8H_{16}N_2O$.

Anderseits aber entsteht aus dem Crotonaldehyd — analog den Alkyliden-Polyaminen der gesättigten Aldehyde — das von Würtz[4] dargestellte Tricrotonylenamin: $C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$.

Einer Aufforderung des Herrn Prof. Lieben folgend, versuchte ich, anknüpfend an frühere Versuche Waages[5], Ammoniak auf Methylaethylacroleïn einwirken zu lassen. Die Versuche beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in den Aldehyd oder in eine ätherische Lösung desselben bei 0° ein Additionsproduct zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Beim Erhitzen auf 100° C. mit alkoholischem Ammoniak erhielt ich ein Product, welches jedoch so leicht zersetzlich ist, dass es mir trotz vieler Mühe nicht gelang, eines bestimmten einheitlichen Körpers habhaft zu werden.

Beim Erhitzen auf 200° C. entstand Parvolin und daneben eine Base $C_{12}H_{19}N$, die vielleicht auch ein Homologes des Pyridin sein könnte; auch gelang es mir, das Platinsalz eines Picolin zu erhalten und zu bestimmen.

Die Constitution dieses Parvolin, das mit dem Waage's identisch ist, vermochte ich insoweit zu ermitteln, dass die Stellung der Seitenketten im Pyridinring klargestellt wird. Bei der Oxydation lieferte dieses Parvolin nämlich eine Dicarbonsäure, welche die rothe Eisenreaction (α) und beim Zerfall

---

[1] Ann. 155, 283.
[2] Ann. 158, 222.
[3] Jahresber. 1883, 650.
[4] Bul. d. l. soc. chem. 34, 486.
[5] Monatsh. f. Chemie IV, 725.

Nicotinsäure gibt. Die augenfällige Verschiedenheit dieser Dicarbonsäure von der Chinolinsäure zwingt zur Annahme, dass Isocinchomeronsäure vorliege, so dass das Parvolin die Seitenketten in der α und β' Stellung führen muss.

Darstellung des Aldehyds.

Aus Propylalkohol stellte ich in der von Lieben und Zeisel[1] angegebenen Weise Propionaldehyd dar, die Ausbeute betrug, bei jedesmaliger Verarbeitung von 200 *g* Propylalkohol, 164 *g* Kaliumbichromat und 218 *g* Schwefelsäure, 70 Procent des angewandten Propylalkohols.

Die Condensation des Propionaldehyd zu Methylaethylacroleïn nahm ich, dem Beispiele von J. G. Schmidt[2] und G. A. Raupenstrauch[3] folgend, mit Natronlauge als Wasser entziehendem Agens vor. Das Verfahren, welches ich nach mehreren Versuchen als das ergiebigste beibehielt, war folgendes:

Je 50 *g* Propionaldehyd wurden mit 1000 *g* Wasser in einer Stöpselflasche zusammengebracht und mit 50 cm^3 einer zehnprocentigen Natronlauge versetzt, geschüttelt und dann 40 Stunden stehen gelassen.

Anfangs bildet sich eine Emulsion, die unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Flüssigkeit langsam schwindet, bis sich endlich zwei klare Schichten gebildet haben. Sodann wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt bis zur eben noch neutralen Reaction und mit Wasserdampf destillirt. Das im Destillate obenaufschwimmende Öl abgehoben, und in Kohlensäure-Atmosphäre mehrfach fractionirt, ergab 263 *g* reines zwischen 135—140° C. übergegangenes Methylaethylacroleïn, erhalten aus 350 *g* Rohmaterial, respective aus 590 *g* Aldehyd. Diese Ausbeute beträgt 44·6% gegen 84·5% der theoretischen (2 C_3H_6O = $= C_6H_{10}O + H_2O$), bleibt also hinter der von Lieben und Zeisel[4] bei Anwendung von Natriumacetat erzielten beträchtlich zurück, die Darstellung aber ist bedeutend einfacher und rascher.

---

[1] Monatsh. f. Chemie IV, 14.
[2] Berl. Ber. 13, 2342 u. 14, 1459.
[3] Monatsh. f. Chemie VIII, 112.
[4] Monatsh. f. Chemie IV, 16.

In die trockene ätherische Lösung des so gewonnenen Methylaethylacroleïns wurde bei 0° C. Ammoniak eingeleitet; es entstand ein weisser, flockiger Körper, der sich jedoch im Eise schon zu zersetzen schien, indem die Menge der ausgeschiedenen Verbindung zusehends abnahm. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwanden die Flocken ganz unter Abscheidung von Wasser. Ich verzichtete daher auf die Isolirung dieses höchst zersetzlichen Körpers.

Einwirkung von Ammoniak bei 100° C.

Methylaethylacroleïn schloss ich in Partien von je 5*g* mit einem Überschusse einer in der Kälte gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung (zehnprocentig bei 0°) in Rohre ein, welche sechs Stunden lang auf 100° erhitzt wurden.

Nachdem ich den Alkohol aus dem Wasserbade von dem Röhreninhalt abdestillirt hatte, stellte sich die Ausbeute aus den 263*g* Methylaethylacroleïn auf 300*g* Rohproduct. Dieses Rohproduct vom Alkohol und Wasser durch Erhitzen bis zu 50° im Vacuum befreit und getrocknet, stellt sich als eine überaus dicke, zähe, gelbe, alkalische Flüssigkeit dar, welche stark bitter schmeckt und einen Geruch aufweist, der an den des Parvolin erinnert.

Die Analysen ergaben:

I. 0·3859*g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·9717*g* Kohlensäre und 0·3952*g* Wasser.
II. 0·2215*g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5545*g* Kohlensäure und 0·2330*g* Wasser.
III. 0·1794*g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0330*g* Stickstoff.
VI. 0·2569*g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0468*g* Stickstoff.

Bei der Destillation im Vacuum von 17 *mm* Druck ergab es sich, dass der weitaus grösste Theil der Substanz zwischen 205 und 209° C. glatt überging, jedoch war deutlich Wasserausscheidung und Ammoniakreaction in einem zwischen der Pumpe und dem Destillationsapparate angebrachten Zwischengefässe bemerkbar.

Dieses offenbar unter geringer Zersetzung entstandene Product ergab vacuumtrocken die folgenden Analysenzahlen:

V. 0·3573 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·8780 *g* Kohlensäure und 0·3573 *g* Wasser.

VI. 0·2858 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7371 *g* Kohlensäure und 0·2925 *g* Wasser.

VII. 0·2309 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5983 *g* Kohlensäure und 0·2309 *g* Wasser.

VIII. 0·2455 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0396 *g* Stickstoff.

IX. 0·3017 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0488 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden:	undestillirtes Product,				destillirtes Product				
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff:	68·67	68·27	—	—	69·97	70·33	70·67	—	—
Wasserstoff:.....	11·38	11·69	—	—	11·60	11·37	11·70	—	—
Stickstoff:	—	—	18·39	18·26	—	—	—	16·18	16·11

Es ist hieraus deutlich zu sehen, dass durch die Destillation und durch die damit verbundene Erwärmung auf 200°, wenn sie auch nur kurze Zeit währte — eine Veränderung der Substanz vor sich geht, in dem Sinne, dass ihr Kohlenstoffgehalt zu-, ihr Stickstoffgehalt abnimmt. Indess stehen die Zahlen des undestillirten und destillirten Productes doch zu nahe, als dass man an eine vollständige oder auch nur sehr weitgehende Zersetzung des Rohproductes zu denken veranlasst wäre.

Ausserdem aber zeigen die Analysen des undestillirten und des destillirten Productes einen Abgang von $1^1/_2$ bis 2%, welcher wohl nicht nur auf Analysenfehler zurückzuführen ist, sondern auf die Beimengung eines sauerstoffhältigen Körpers hinzudeuten schien.

Dies veranlasste mich, das Rohproduct in Salzsäure zu lösen. Die salzsauere Lösung ist rothbraun, und der Geruch nach dem Condensationsproducte $C_6H_{10}O$ allerdings nur in geringem

Masse bemerkbar, ein Zeichen, dass die Substanz entweder eine Veränderung erfährt, oder — was allerdings unwahrscheinlich ist — noch Methylaethylacroleïn enthalten hatte. Die salzsauere Lösung schüttelte ich mit Äther aus, schied und behielt nach Abdestilliren des Äthers eine rothbraune Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Das aus der chlorwasserstoffsaueren Lösung mittels Ätzkali frei gemachte basische Product wurde, um eine etwaige Zersetzung beim Erwärmen zu vermeiden, mit Äther aufgenommen und nach Abdunstung desselben im Vacuum getrocknet und den folgenden Reactionen und Analysen unterworfen:

Die schwachsalzsauere Lösung des Productes gibt mit:

Platinchlorid: nach längerer Zeit harzigen Niederschlag;

Goldchlorid: öligen, gelben Niederschlag;

Quecksilberchlorid: weisse Trübung;

Pikrinsäure: amorphen, gelben Niederschlag;

Jodjodkalium: amorphen, braunen Niederschlag;

Kaliumquecksilberjodid: amorphen, gelblichweissen, starken Niederschlag;

Cadmiumjodid: amorphen, weissen Niederschlag;

Phosphorwolframsäure: amorphen, weissen, massigen Niederschl.;

Phosphormolybdänsäure: amorphen, strohgelben, dicken Niederschlag;

Kaliumnitrit: schmutzig weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Säure unlöslich ist; Äther nimmt den Niederschlag aus sauerer Lösung auf.

Das Product in alkoholischer Lösung gibt mit alkoholischer Platinchloridlösung einen krystallinischen, auffallend lichtgelb gefärbten Niederschlag.

In Oxalsäure ebenso wie in Weinsäure löst sich das Product, beim Erwärmen tritt jedoch Trübung, Ölabscheidung und starker Geruch nach Methylaethylacroleïn auf.

Zur Elementaranalyse verwandte ich:

I. 0·2400 *g* Substanz, welche 0·6056 *g* Kohlensäure und 0·2472 *g* Wasser lieferten.

II. 0·3536 *g* Substanz, welche 0·8920 *g* Kohlensäure und 0·3643 *g* Wasser lieferten.

III. Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten 0·2217 *g* Substanz 0·04097 *g* Stickstoff.

Auf 100 Theile:

Gefunden	I	II	III.
Kohlenstoff:	68·82	68·80	—
Wasserstoff:	11·44	11·51	—
Stickstoff:	—	—	18·48

Wenn auch unter der Annahme, dass die analysirten Substanzen nicht ganz rein gewesen seien, vielleicht eine oder die andere Formel, wie z. B.:

	$C_{12}H_{25}N_3$	$C_{18}H_{36}N_4$
Kohlenstoff:	68·25	70·12
Wasserstoff:	11·85	11·69
Stickstoff:	19·90	18·19

sich berechnen liesse, so ist doch keine Gewähr dafür vorhanden, dass das analysirte Product ein einheitliches ist. Ich trachtete daher durch fractionirte Fällung eine Trennung zu bewirken, die vielleicht zur Gewinnung eines einheitlichen Körpers führen konnte. Allein weder die Anwendung von alkoholischem Platinchlorid, obwohl krystallinische Niederschläge erhalten wurden, noch die von Kaliumquecksilberjodid als Fällungsmittel gestatteten mir, dieses Ziel zu erreichen. Aus den durch letzteres erhaltenen Niederschlägen konnte man zur ursprünglichen Base nicht mehr zurückgelangen.

Ich musste daher die Untersuchung dieses bei 100° erhaltenen Einwirkungsproductes bei Seite lassen und wende mich jenen Producten zu, die ich erhielt durch die

Einwirkung von Ammoniak auf Methylaethylacroleïn bei 200° C.

Schliesst man das vom Alkohol befreite Rohproduct neuerdings in Rohre ein und erhitzt diese bis zu 200° C., so tritt eine tiefgehende Zersetzung desselben ein.

Nimmt man nämlich nach 12 Stunden die Rohre aus dem Ofen, so zeigt es sich beim Öffnen, dass ein bedeutender Druck vorhanden ist, und zwar entweicht Ammoniak, welches offenbar

bei der Veränderung, die durch die Erwärmung vor sich gegangen ist, abgespalten wurde. Die Rohre wurden nun neuerdings eingelegt, nach mehrstündiger Erhitzung auf 200° wieder geöffnet, und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis beim Öffnen kein Druck, das ist kein Ammoniakgas mehr vorhanden war; im Ganzen erhitzte ich 40 bis 42 Stunden.

Der Röhreninhalt wurde in Salzsäure gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther färbte sich violett-roth und hinterliess beim Verdunsten eine ebenso gefärbte, ölige, schmierige Flüssigkeit von angenehmem Geruche, der an den der kohlenstoffreicheren Alkohole erinnert. Destillirt man diesen Rückstand, so erhält man eine hellgelbe, auf Wasser schwimmende, klare Flüssigkeit, welche nach Condensationsproduct riecht. Durch Schütteln mit Natriumbisulfit wird die Substanz vom begleitenden Methylaethylacroleïn befreit und verliert gleichzeitig die gelbe Färbung; mit Wasser gewaschen und mit Potasche getrocknet, ging der grösste Theil bei der Destillation zwischen 150 und 170° über. Die geringe Menge dieses so erhaltenen Alkohols machte es unmöglich, den Siedepunkt oder direct die Zusammensetzung zu bestimmen. Ich verwandelte ihn daher durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der von Lieben und Zeisel[1] angegebenen Weise in das Acetat. Dieses gewaschen und getrocknet ging bei der Destillation zwischen 155 und 165° C. beinahe vollständig über.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0·2198 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5339 *g* Kohlensäure und 0·2032 *g* Wasser.

Dies entspricht 66·24% Kohlenstoff und 10·27% Wasserstoff, während sich für Hexylacetat 66·67% Kohlenstoff und 11·11% Wasserstoff berechnen.

Bei der überaus geringen Menge der vorhandenen Substanz war es unmöglich gewesen, den Alkohol mehrfach durchzufractioniren und zu reinigen, und es mag dies die geringere Übereinstimmung der Zahlen vielleicht erklären. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, aber nicht sicher, dass die vorgelegene Sub-

[1] Monatsh. f. Chemie IV., 31.

stanz Hexylalkohol gewesen sei, der durch Reduction aus $C_6H_{10}O$ entstanden wäre.

Die salzsauere Lösung des auf 200° erhitzten basischen Productes wurde mit Ätzkali wieder alkalisch gemacht, und die sich ölig in brauner Farbe abscheidenden Basen mit Wasserdampf übergetrieben, in vorgelegten Röhren aufgefangen, und die sich über dem Wasser jetzt klar abscheidende Ölschichte abgehoben.

Da aber die Substanz etwas in Wasser löslich ist und auch gern Emulsionen bildet, wurden die wässerigen Destillate noch mehrmals destillirt und auf diese Weise noch weitere Substanz gewonnen. Zur Trocknung verwandte ich Ätzkali, jedoch gelang es nicht, dadurch vollkommen trockene Substanz zu erhalten, weshalb ich bei den späteren Destillationen und Fractionirungen metallisches Natrium zum Trocknen anwandte.

Nach 20- bis 25maligem Fractioniren hatte ich von dem Producte, welches ich durch Erhitzen auf 200° gewonnen hatte, eine Reihe von 14 Fractionen zwischen 165 und 260° erhalten, von welchen, mit Ausnahme zweier, alle ziemlich gleich gross sind. Nur die Fractionen zwischen 195 und 198° und zwischen 230 und 235° sind jede beiläufig 8- bis 10mal so gross als die übrigen Zwischenfractionen, so dass man sagen kann, dass die aus dem Rohproduct durch Erhitzen auf 200° gewonnenen Körper zu einem Drittheil aus dem zwischen 195 und 198° siedenden und zu einem Drittheil aus dem zwischen 230 und 235° siedenden basischen Körpern bestehen, während das letzte Drittel durch die Vor-, Nach- und Zwischenfractionen und die Manipulationsverluste aufgezehrt wird.

Der Destillationsrückstand ist sehr gering, tiefbraun bis schwarz gefärbt, dick, harzig.

Die Fraction 165 bis 175° soll später besprochen werden.

Die Fraction 195 bis 198° erwies sich als ein

Parvolin.

Die Base bildet eine klare, wasserhelle, leicht bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit, die nach längerem Stehen einen Stich ins Gelbe annimmt; sie hat einen starken, dem Koniin

nicht ganz unähnlichen, widerlichen Geruch, sehr bitteren Geschmack, ist im Wasser weniger als in Alkohol und Äther löslich und reagirt stark alkalisch.

Die schwach salzsauere Lösung der Base gibt mit:

Platinchlorid: krystallinischen Niederschlag;
Goldchlorid: ölige Ausscheidung;
Quecksilberchlorid: ölige Ausscheidung;
Pikrinsäure: krystallinischen Niederschlag;
Cadmiumjodid: ölige Ausscheidung;
Cadmiumchlorid: keinen Niederschlag;
Jodjodkalium: ölige Ausscheidung;
Kaliumquecksilberjodid: ölige Ausscheidung, gelb erstarrend;
Phosphorwolframsäure: weissen, amphoren Niederschlag;
Phosphormolybdänsäure: strohgelben, amphoren Niederschlag.

Die Analyse der sorgfältig getrockneten Base ergab die folgenden Zahlen:

I. 0·2334 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6831 *g* Kohlensäure und 0·2000 *g* Wasser.

II. 0·2700 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7875 *g* Kohlensäure und 0·2289 *g* Wasser.

III. 0·2548 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·02577 *g* Stickstoff.

IV. 0·1940 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·02117 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_9H_{13}N$
Kohlenstoff:	79·86	79·55	—	—	80·00
Wasserstoff:	9·52	9·42	—	—	9·62
Stickstoff:	—	—	10·12	10·91	10·37
					99·99

Das Platindoppelsalz der Base erhielt ich nach mehrfachem Umkrystallisiren in orangegelben, durchscheinenden, 2 bis 3 *mm*

langen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 188° (uncorr.) gefunden wurde. Es ist in Alkohol und warmem Wasser leicht löslich.

Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, die Messung derselben vorzunehmen und theilte mir folgendes Resultat mit:

Die Substanz ist monosymmetrisch.

Axenverhältniss $a : b : c = 0{\cdot}4142 : 1 : 0{\cdot}4979$

$\beta = 63° 8' 47''$.

Beobachtete Formen: (010), (110), (011), ($\bar{1}$01), ($\bar{1}$11), (121).

Winkel:

Fläche	Gerechnet	Gemessen
(010) : (110)	—	67° 30′
(010) : (011)	—	63° 32′
(110) : (011)	—	57° 2′
(1$\bar{1}$0) : (011)	78° 17′ 5″	78° 20′
(100) : ($\bar{1}$01)	130° 3′ 42″	—

Kleinere Krystalle verwandte ich zur Elementaranalyse:

I. 0·2013 *g* Substanz lieferten 0·2341 *g* Kohlensäure und 0·0783 *g* Wasser.

II. 0·2073 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0594 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Platin:	—	28·66	28·57
Kohlenstoff: ...	31·71	—	31·81
Wasserstoff: ...	4·32	—	4·15

Die gefundenen Procentzahlen stehen also in guter Übereinstimmung mit jenen, welche die Formel

$$(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$$

beansprucht, die Procentzahlen der Analyse der freien Base nähern sich ebenfalls der Formel:

$$C_9H_{13}N,$$

welche dem Parvolin zukömmt.

Es scheint das vorliegende Parvolin verschieden zu sein von dem von Öchsner de Coninck[1] aus Cinchonin und Ätzkali erhaltenen bei 220° siedenden, verschieden auch von dem von Dürkopf und Schlaugk[2] aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd erhaltenen bei 188° siedenden Parvolin, das einen mild angenehm süsslichen Geruch besitzt und sich besonders in der Oxydation unterscheidet. Möglicherweise ist es zu identificiren mit dem von Williams[3] aus bituminösem Schiefer dargestellten, bei 188° C. siedenden und dem von Thenius[4] aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Parvolin. Sicher aber ist das vorliegende Parvolin als identisch anzusehen mit dem von Waage[5] durch Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd dargestellten, indem es ja von vornherein zu erwarten ist, dass aus Propionaldehyd und dem Condensationsproducte desselben durch Einwirkung desselben Körpers auch dieselben Substanzen entstehen. Ausserdem ist der Siedepunkt, den Waage mit 198 bis 200° C. angibt, der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes bei 188°, die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther, die Reactionen mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure analog auch von mir gefunden worden. Es spricht ferner für die Identität noch die

Oxydation des Parvolin.

Zur Oxydation verwandte ich $7^1/_2\,g$ Parvolin von der analysirten Fraction vom Siedepunkte 195 bis 198°, welche ich nach Waage in Wasser zu einer Emulsion vertheilte und am Rückflusskühler unter langsamem Zusatz von $72\,g$ Kaliumpermanganat in vierprocentiger Lösung vier Tage lang erwärmte. Nach der Entfernung des Braunstein wurde die Lösung eingeengt, mit Schwefelsäure neutralisirt und das Cadmiumsalz dargestellt.

---

[1] Compt. rend. XCI., 296.
[2] Berl. Ber. 21, 832.
[3] Jahresber. 1854, 405 und Journ. f. prakt. Chem. 62, 467.
[4] Jahresber. 1861, 502.
[5] Monatsh. f. Chemie IV, 721.

Das bei 130° getrocknete Salz wurde der Analyse unterzogen:

I. 0·1725 *g* Substanz gaben bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff 0·0802 *g* Cadmiumsulfid.

II. 0·2223 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2182 *g* Kohlensäure und 0·0462 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_3NO_4.Cd + 2H_2O$
	I.	II.	
Cadmium:	36·17	—	35·79
Kohlenstoff: . . .	—	26·77	26·84
Wasserstoff: . . .	—	2·31	2·23

Wenn diese Zahlen auch in guter Übereinstimmung mit den für das Cadmiumsalz der Pyridindicarbonsäure geforderten stehen, so gelang es mir leider nicht, dieselbe Übereinstimmung für die freie Säure zu erlangen. Um dieselbe darzustellen, zerlegte ich das Cadmiumsalz unter heissem, essigsäurehältigem Wasser mit Schwefelwasserstoff. Durch Eindampfen der vom Cadmiumsulfid getrennten Lösung erhielt ich die freie Säure, sie musste öfters aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, bis der Geruch nach Essigsäure schwand und die mittleren Fractionen weiss wurden.

Die freie Säure krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser schwer lösbar, einmal gelöst, fällt sie aber beim Erkalten der Lösung nur dann aus, wenn diese weiter concentrirt wurde. In heissem Alkohol ist sie schwer, in Äther gar nicht löslich.

Mit Eisenvitriol gibt die Säure eine rothgelbe Farbenreaction, fällt jedoch bald einen braunen Niederschlag. Mit Bleizucker gibt sie weisse Flocken. Silbernitrat bringt einen flockigen, weissen Niederschlag hervor, Kupferacetat einen blauen Niederschlag, der aufs Filter gebracht einen Stich ins Violette zeigt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 223° C. an einem Thermometer, das durch eine Schmelzpunktbestimmung des Anthracen controlirt war.

Die Analysen ergaben einen etwas zu hohen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Leider gestattete mir jedoch die geringe Menge meiner Substanz nicht, weitere Reinigungsversuche anzustellen und diesen Mangel an Übereinstimmung aufzuklären. Ich kann nur muthmassen, dass entweder theilweise eine Aufnahme von Essigsäure, die ich als Lösungsmittel des Cadmiumsalzes angewandt hatte, stattgefunden, oder dass bereits durch das oftmalige Erhitzen und Eindampfen zur Trockne eine theilweise Umsetzung in die Monocarbonsäure vor sich gegangen war.

Von den sechs möglichen Dicarbonsäuren war durch die rothe Eisenreaction, sowie durch den niedrigen Schmelzpunkt die $\beta\beta$-Dicarbonsäure (Hautzsch und L. Weiss) und die $\beta\gamma$-Säure oder Cinchomeronsäure von vornherein ausgeschlossen.

Der Schmelzpunkt konnte zur weiteren Unterscheidung nicht herangezogen werden, weil einerseits die vier übrig gebliebenen Dicarbonsäuren ziemlich nahe aneinanderliegende Schmelzpunkte besitzen, anderseits bei jeder einzelnen die Angaben der verschiedenen Darsteller differiren.

Während Hoogewerff und van Dorp[1] den Schmelzpunkt der Chinolinsäure mit 222 bis 225° angeben, fand ihn Skraup[2] bei 231°.

Den Schmelzpunkt der Isocinchomeronsäure geben Weidel und Herzig[3] mit 236°, Ramsay und Dobbie[4] mit 237·5° an, Lunge und Rosenberg[5] fanden ihn bei 230°.

Die von Ladenburg und Roth[6] dargestellte $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure schmilzt bei 226° und soll — wie dieselben Herren behaupten — identisch sein mit der von Dewar[7] gefundenen bei 210° schmelzenden Säure.

Die Lutidinsäure, deren Schmelzpunkt Weidel und Herzig[8] mit 219° angaben, wurde von Böttinger[9] mit

[1] Berl. Ber. 12, 748.
[2] Monatsh. f. Chemie II, 148.
[3] Monatsh. f. Chemie I, 5.
[4] Berl. Ber. 11, 325.
[5] Berl. Ber. 20, 135.
[6] Berl. Ber. 18. 53.
[7] Zeitsch. f. Chem. 1871, 116.
[8] Monatsh. f. Chemie I, 20.
[9] Berl. Ber. 17, 93.

234 bis 235°, von Ladenburg und Roth[1] bei 235° schmelzend gefunden, und die letzteren geben an, dass auch sie bei weniger sorgfältiger Darstellung eine bei 220° schmelzende Lutidinsäure erhalten haben; auch Lunge und Rosenberg[2] fanden zwei Schmelzpunkte bei 223° und bei 235°.

Ähnlich differiren die bisher vorliegenden Angaben über den Krystallwassergehalt der Säuren selbst und ihrer Salze, so dass es am sichersten erschien, den Zerfall in die Monocarbonsäure vorzunehmen und letztere zu untersuchen, umsomehr als die Analysenziffern meiner freien Dicarbonsäure mangelhafte gewesen waren.

Monocarbonsäure.

Die Darstellung derselben wurde nach der von Weidel und Herzig[3] angegebenen Methode in einer kleinen Retorte durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 250° ausgeführt. In vorgelegtem Barytwasser wurde die Kohlensäurereaction beobachtet, auch war intensiver Pyridingeruch bemerkbar.

Das Sublimationsproduct war stellenweise weiss, in kleinen schönen Krystallen, welche ich sofort zur Schmelzpunktbestimmung verwandte, ich fand diesen bei 222° (corr. mittelst Anthracen). Die weniger schönen, gelblichen Sublimationsproducte einerseits, der schwarze Rückstand in der Retorte anderseits wurden gesondert mit Ammoniak aufgenommen und mit Kupferacetat in das Kupfersalz verwandelt, dasselbe ist schön lichtblau und in Wasser nicht löslich.

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelkupfer mit Thierkohle entfärbt und bis zur Trockne eingeengt.

Die Säure scheidet sich aus concentrirter, heisser Lösung beim Erkalten in kleinen, feinen Nadeln, beim Eindampfen zur Trockene pulverförmig aus und schmilzt übereinstimmend mit dem Sublimat bei 222°. Krystallwasser fand ich keines.

---

[1] Berl. Ber. 18, 916.
[2] Berl. Ber. 20, 132.
[3] Monatsh. f. Chemie I., 16.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1261 *g* Substanz lieferten 0·2665 *g* Kohlensäure, 0·0470 *g* Wasser und hinterliessen 0·0018 *g* unverbrannten Rückstand im Schiffchen.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
Kohlenstoff:	58·49	58·53
Wasserstoff:	4·20	4·06

Das Silbersalz der Monocarbonsäure wird durch Silbernitrat aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes weiss gefällt und lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

0·0850 *g* Substanz gaben 0·0982 *g* Kohlensäure, 0·0125 *g* Wasser und hinterliessen 0·0396 *g* Silber als Rückstand im Schiffchen.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N.COOAg$
Silber:	46·58	46·96
Kohlenstoff:	31·50	31·30
Wasserstoff:	1·62	1·74

Die Analysenresultate der Säure und ihres Silbersalzes stehen in guter Übereinstimmung mit den Procentzahlen der berechneten Formeln, so dass man füglich auf eine Pyridinmonocarbonsäure schliessen darf. Der Schmelzpunkt der allerdings trotz oftmaligen Umkrystallisirens noch immer nicht ganz reinen Säure, im Vereine mit den Eigenschaften des Silber- und Kupfersalzes, weist auf Nicotinsäure hin.

Es zeigt sich dadurch, dass die Vermuthung Waage's, es mit Lutidinsäure zu thun gehabt zu haben, unbestätigt bleibt, und dass die vorgelegene Dicarbonsäure mit der Isocinchomeronsäure zu identificiren ist.

Die schwerere Löslichkeit, das blauviolette Kupfersalz, das flockige Silbersalz schliessen die Chinolinsäure aus, während gegen die Isocinchomeronsäure nur das Eine angeführt werden könnte, dass sie vielfach mit Krystallwasser gefunden worden

ist; doch gibt es auch Gegenangaben, so fanden Ramsay[1] und Eppstein[2], dass die aus heisser Lösung ausgeschiedenen, nicht in der Mutterlauge belassenen Krystalle kein Krystallwasser enthalten.

Ich glaube daher das aus Methylaethylacroleïn durch Einwirkung von Ammoniak erhaltene Parvolin als ein Homologes des Pyridin ansehen zu dürfen, welches in der α- und β'-Stellung Seitenketten führt.

Fraction 230 bis 235°.

Die Base bildet eine klare, wasserhelle, noch immer bewegliche, schwach blau fluorescirende Flüssigkeit, die nach längerem Stehen einen Stich ins Gelbe annimmt, ihr Geruch ist weniger intensiv, aber sehr ähnlich dem des Parvolin, der Geschmack bitter. In Wasser ist sie wenig löslich, wohl aber in Alkohol und Äther.

Die schwach salzsauere Lösung der Base gibt mit:

Platinchlorid: öligen, später krystallisirenden Niederschlag;
Goldchlorid: öligen, später krystallisirenden Niederschlag;
Quecksilberchlorid: ölige Ausscheidung;
Pikrinsäure: ölige Ausscheidung;
Cadmiumjodid: ölige Ausscheidung:
Cadmiumchlorid: ölige Ausscheidung;
Jodjodkalium: ölige Ausscheidung;
Kaliumquecksilberjodid: ölige Ausscheidung;
Phosphorwolframsäure: keine Ausscheidung;
Phosphormolybdänsäure: amorphen gelben Niederschlag.

Die Analyse der sorgfältig getrockneten Base ergab die folgenden Zahlen:

I. 0·3232 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·9585 *g* Kohlensäure und 0·3038 *g* Wasser.
II. 0·2315 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6848 *g* Kohlensäure und 0·2105 *g* Wasser.
III. 0·1983 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·01615 *g* Stickstoff.

---

[1] Jahresber. 1878, 438.
[2] Ann. 231, 26.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{17}N$	$C_{12}H_{19}N$
Kohlenstoff	80·87	80·67	—	80·98	82·51
Wasserstoff	10·44	10·10	—	10·43	10·74
Stickstoff	—	—	8·15	8·59	6·75

Die Dampfdichte bestimmte ich nach dem von Goldschmiedt und Ciamician[1] angegebenen Verfahren.

I. Gewicht der angewandten Substanz: 0·0429 *g*.
Gewicht des angewandten Quecksilbers: 618·45 *g*.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers: 192·12 *g*.
Anfangstemperatur des Quecksilbers: 17° C.
Temperatur des Metallbades: 271° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule: 77 *mm*.
Barometerstand, reducirt auf 0°: 757·5 *mm*.
Specifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0° C.: 13·596 *g*.
Tension des Quecksilberdampfes bei 270°: 126·22

II. Gewicht der angewandten Substanz: 0·0334 *g*.
Gewicht des angewandten Quecksilbers: 621·3 *g*.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers: 166·2 *g*.
Anfangstemperatur des Quecksilbers: 17° C.
Temperatur des Metallbades: 287° C.
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule: 82 *mm*.
Barometerstand, reducirt auf 0°: 747·5 *mm*.
Specifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0° C.: 13·596
Tension des Quecksilberdampfes bei 287°: 182·67

Daraus ergab sich die Dampfdichte:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{11}H_{17}N$	$C_{12}H_{19}N$
Dampfdichte	5·465	5·714	5·640	6·145
Moleculargewicht	157·9	165·2	163·	177·

Die empirische Formel für die untersuchte Substanz scheint demnach $C_{11}H_{17}N$ zu sein. Die nachfolgende Untersuchung des

[1] Berl. Ber. 10, 641.

Platin- und Goldsalzes zeigte jedoch, dass ein Gemisch eines Körpers $C_{12}H_{19}N$ mit einem kohlenstoffreicheren und einem kohlenstoffärmeren — wahrscheinlich Parvolin — vorgelegen war.

Eine fractionirte Fällung der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid lieferte Fractionen, welche deutlich zeigten, dass ein Gemenge vorhanden sei, gestatteten aber nicht, eine vollkommene Trennung durchzuführen.

Besser gelang dies durch eine fractionirte Fällung mit Quecksilberchlorid: $10 \cdot 3\,g$ der Base[1] wurden mit je $2 \cdot 2\,g$ Quecksilberchlorid in vier Fractionen gefällt und ergaben an Grösse abnehmende, durchaus ölige Ausscheidungen, jedesmal wurden dieselben sofort am Filter, nachdem sie gewaschen waren, mit Alkohol — worin sie leicht löslich sind — aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Aus der filtrirten, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten und dann eingeengten Lösung wurde die Base mit Ätzkali wieder freigemacht, mit Wasserdampf überdestillirt und sofort in das Chloroplatinat erwandelt. Nachdem die vierte Fraction des Chlorquecksilberdoppelsalzes ausgefallen war, wurde das Filtrat desselben sammt den Waschwässern destillirt. Das Destillat hinterliess nach dem Einengen keinerlei Rückstand. Im Destillationskolben aber schied sich beim Erkalten eine fünfte, ölige, bedeutende Fraction des Quecksilberchloridsalzes aus, welche auf die gleiche Weise wie die ersten vier behandelt und in das Platindoppelsalz übergeführt wurde.

Die vierte und fünfte Fraction als Platinsalze zeigen denselben Schmelzpunkt 135° (uncorr.). Das Salz hat die bei den Platindoppelsalzen gewöhnlich beobachtete orangegelbe Farbe, krystallisirt, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, die Krystalle zu messen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

„Die Krystalle sind monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1 \cdot 1166 : 1 : 1 \cdot 1078$

$\beta = 73° \; 20' \; 50''$.

---

[1] Von einer zweiten Darstellung. Die Base war diesmal noch öfter fractionirt destillirt worden, wodurch der kohlenstoffärmere Körper (Parvolin) entfernt worden war.

Die auftretenden Formen sind:

ein Prisma . . . . . $m = (110)$
ein Klinodoma . . $d = (011)$

ausserdem tritt manchmal noch ein zweites Klinodoma (094), aber stets nur auf einer Seite der Symmetrie-Ebene auf.

Die Winkel sind:

Zeichen der Flächen	Symbole der Flächen	Gemessen	Gerechnet
$m_1 : m_2$	$(110) : (1\bar{1}0)$	98° 47′	—
$m_1 : d_1$	$(110) : (011)$	46° 53′	—
$d_1 : d_2$	$(011) : (0\bar{1}1)$	94° 19′	—
$d_1 : m_4$	$(011) : (\bar{1}10)$	64° 33′	64° 32′ 40″

Die Krystalle haben zwar glänzende Flächen, doch geben dieselben keine guten Reflexe; Flächenkrümmungen, Abweichungen vom Flächenparallelismus, überdies der Umstand, dass die Krystalle an der Luft sich sehr schnell zersetzen, erschweren eine genaue Messung, und sind die Resultate deshalb nicht als völlig sichere zu bezeichnen."

Die Elementaranalyse der fünften Fraction ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2080 *g* Substanz lieferten 0·2857 *g* Kohlensäure, 0·1006 *g* Wasser und hinterliessen am Schiffchen 0·0528 *g* Platin [1].

II. 0·2018 *g* Substanz lieferten 0·2762 *g* Kohlensäure, 0·0940 *g* Wasser und hinterliessen am Schiffchen 0·0510 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$	$(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$
Platin:	25·39	25·27	26·43	25·45
Kohlenstoff:	37·46	37·33	35·88	37·72
Wasserstoff:	5·36	5·17	4·89	5·24

[1] Um sicher zu gehen, wurde das Schiffchen erst in ein 12 *cm* langes Platinrohr, welches ebenfalls gewogen war, gegeben, und in diesem in das Verbrennungsrohr eingeführt, so dass kein Platin im Verbrennungsrohre verstäubt zurückgeblieben sein kann

Die ersten drei Fractionen gaben mehr Kohlenstoff und dementsprechend weniger Platin.

Um eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Analysen zu besitzen, wurde das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die verbleibende salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Es scheidet sich ein tiefgelber, öliger Niederschlag aus, der gut gewaschen ins Vacuum gestellt wurde, wo er alsbald zu einer schön goldgelben, krystallinischen, weichen, leicht zerreibbaren Masse erstarrte. Den Schmelzpunkt derselben beobachtete ich bei 93° C. (uncorr.), jedoch beginnt die Substanz bereits bei 75° zu sintern.

Die Analyse dieses aus der vierten und fünften Fraction der Quecksilberchloridfällung stammenden Goldsalzes ergab die folgenden Zahlen:

I. 0·2127 *g* Substanz lieferten beim Glühen 0·0806 *g* Gold.

II. 0·2195 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2220 *g* Kohlensäure, 0·0685 *g* Wasser und hinterliessen als Rückstand am Schiffchen 0·0833 *g* Gold.

III. 0·2257 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2268 *g* Kohlensäure, 0·0715 *g* Wasser und hinterliessen als Rückstand am Schiffchen 0·0852 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{19}N.HCl.AuCl_3$
	I.	II.	III.	
Gold:	37·89	37·95	37·75	37·98
Kohlenstoff:	—	27·59	27·40	27·90
Wasserstoff:	—	3·47	3·52	3·87

Leider war es mir wegen Mangel an Substanz nicht möglich, die freie Base, durch das Quecksilberchloridsalz gereinigt, wieder in freiem Zustande zu analysiren, weil die Ausbeute hiedurch zu gering wird, als dass eine Trocknung und mehrfache Destillation der Base ausführbar wäre. Trotzdem aber glaube ich, dass die durch die Salze gegebene Formel:

$$C_{12}H_{19}N$$

die richtige sein dürfte, weil die Nebenfractionen wirklich kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Körper enthalten, und

besonders weil die Base aus Methylaethylacroleïn erhalten ist und die Entstehung leicht erklärbar ist, wenn man annimmt, dass $2(C_6H_{10}O) + NH_3 = C_{12}H_{19}N + 2\,H_2O$ geben, während wohl schwer eine Entstehungsgleichung für das Product $C_{11}H_{17}N$ sich finden lassen dürfte.

Die höher siedenden Fractionen des auf 200° erhitzten Productes sind dunkelgelbe bis schwarze, zähe, dicke Flüssigkeiten, aus denen ich kein weiteres Product mehr abscheiden konnte.

Fraction 165 bis 175° C.

Hingegen gelang es mir aus der ersten Fraction 165 bis 175° C., das ist einer Vorfraction des Parvolin, einen Körper in seinem Platindoppelsalze zu isoliren.

Ich löste das Basengemisch, welches diese Fraction bildete, in Salzsäure und fällte fractionirt mit Platinchlorid; von vier Fractionen, die ich erhielt, besass die erste den Schmelzpunkt 254°, die zweite 252°, die dritte 230°, die letzte aus den Mutterlaugen gewonnen 188°.

Die Analysen der ersten Fraction zeigten, dass ein kohlenstoffärmerer Körper als Parvolin vorliege, während die vierte Fraction den Schmelzpunkt 188° aufwies, also muthmasslich Parvolinplatindoppelsalz war.

Da bei der Fällung anfangs andere Krystalle fielen, als später bei längerem Stehen sich in der Mutterlauge zeigten, so basirte ich hierauf und auf die grosse Verschiedenheit der Schmelzpunkte die Trennung der Platinsalze, und es gelang in der That nach oftmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu einem schön krystallisirten, tiefgelben Platindoppelsalze zu kommen, das den Schmelzpunkt von 258° beibehielt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2100 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1846 *g* Kohlensäure, 0·0576 *g* Wasser und hinterliessen am Platinmantel, mit dem das Schiffchen umgeben war, ausser-gewöhnlich stark zerstäubt, 0·0674 *g* Platin.

II. 0·1279 *g* Substanz lieferten beim Glühen im geschlossenen Tiegel 0·0415 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_7N.HCl)_2\ PtCl_4$
	I.	II.	
Platin.....	32·09	32·45	32·66
Kohlenstoff ..	23·98	—	24·18
Wasserstoff ..	3·04	—	2·69

Eine Platinbestimmung der vierten Fällungsfraction bestätigte die Vermuthung, dass Parvolinplatinsalz anfangs beigemengt gewesen war.

0·2945 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0851 *g* Platin oder 28·89% Platin gegen 28·57%, welche sich für Parvolinplatinsalz $(C_9H_{13}N.HCl)_2\ PtCl_4$ berechnen.

Die Übereinstimmung der gefundenen und der für das Picolinplatinsalz berechneten Procentzahlen ist eine gute, und der erhöhte Siedepunkt der freien Base 165—175° erklärlich, da — wie die Mengen der gewonnenen Platinsalze zeigten — ein Gemisch von beiläufig einem Fünftel des kohlenstoffärmeren Körpers (Picolin) mit vier Fünfteln des kohlenstoffreicheren Parvolin vorhanden war; endlich stehen die Krystallmessungen, welche Herr Dr. Březina die Güte hatte auszuführen, in genähertem Einklange mit Messungen von Picolinplatinsalzen, welche er für Weidel gemessen hatte, so dass man wohl annehmen darf, dass wirklich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylaethylacroleïn neben Parvolin und der Base $C_{12}H_{19}N$ auch ein

Picolin: C_6H_7N

entstanden sei.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn

von

Eugen Ludwig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Lieben und Zeisel[1] haben gefunden, dass Methyläthylacroleïn sich unter Erwärmung vollständig in Natriumbisulfitlösung auflöst und beim Abkühlen zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Ähnlich wie beim Crotonaldehyd, liess sich auch dieser Aldehyd durch Sodalösung aus seiner Bisulfitverbindung nicht mehr abscheiden; dagegen schien dies zu gelingen durch Kochen mit Barytwasser.

Ferner haben Lieben und Zeisel, bei einer Reihe von Versuchen, Methyläthylacroleïn zu reduciren, die in Wasser gelöste Bisulfitverbindung verwendet, deren feste Bindung der einen Sulfogruppe sie damals noch nicht kannten, und haben dabei salzartige Verbindungen statt der erwarteten Alkohole erhalten.

Da diese Verbindungen nicht näher untersucht worden waren, unterzog ich mich, einer Aufforderung des Herrn Professor Lieben Folge leistend, der Aufgabe, dieselben näher zu studiren. Von den ungesättigten Aldehyden ist nur das Acroleïn in Bezug auf seine Fähigkeit durch Addition mit Natriumbisulfit in eine Sulfonsäure überzugehen, eingehender studirt worden. Durch die Untersuchung von Geuther,[2] sowie später von Müller[3] hat sich

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1883, S. 10.

[2] Annal. 114, 51.

[3] Berl. Ber. 6. 145.

gezeigt, dass sich Acroleïn gegen Natriumbisulfit wesentlich anders verhält als die gesättigten Aldehyde. Es bindet zwei Moleküle des sauren Sulfits, von denen bloss eines — ähnlich wie das von gesättigten Aldehyden aufgenommene — unter Regenerirung der Formylgruppe leicht abspaltbar ist. Die Verbindung $C_3H_4O(HSO_3Na)_2$ geht nach Müller durch Einwirkung von Ätzbaryt ($BaCl_2 + NH_3$) in sulfonirten Propionaldehyd über was die schon Geuther bekannte Thatsache erklärt, dass es nicht gelingt, aus dem Additionsproduct von Acroleïn und Natriumbisulfit den ursprünglichen Aldehyd zurück zu erhalten. Dass das Zersetzungsproduct der ursprünglichen Bisulfitverbindung durch Ätzbaryt wirklich sulfonirter Propionaldehyd sein muss, hat Müller einerseits durch Überführung desselben in sulfonirte Propionsäure, anderseits in sulfonirten Propylalkohol nachgewiesen. Nach Müller ist die aus Acroleïn erhältliche sulfonirte Propionsäure identisch mit der von Buckton und Hofman[1] aus Propionitril mit rauchender Schwefelsäure dargestellten, welche von Kurbatoff[2] als α-Sulfonpropionsäure erkannt wurde.

Vor etwa zwei Jahren hat indess Rosenthal[3] gezeigt, dass die Müller'sche Sulfonsäure mit der β-Sulfonpropionsäure identisch ist.

Zu der Zeit als die Rosenthal'sche Abhandlung erschien, war im hiesigen Laboratorium von Zeisel und Alič eine Untersuchung über die aus dem Crotonaldehyd entstehenden Sulfonsäure nahezu beendigt worden, die indess noch nicht publicirt worden ist. Darum und weil ich im Verfolg des mir gestellten Problems im Einverständnisse mit den Genannten mich neuer von ihnen aufgefundener Methoden bedient habe, möchte ich hier kurz das wesentlichste Ergebniss dieser Arbeit voranstellen.

Zeisel und Alič haben gefunden, dass Crotonaldehyd in wässeriger Lösung sehr energisch Schwefeldioxyd aufnimmt, und dass sich in der Flüssigkeit nach dem Wegkochen der überschüssigen schwefligen Säure eine saure Verbindung vorfindet,

---

[1] Annalen 100, 151.
[2] Annalen 173, 5.
[3] Annalen 233, 15.

deren Baryumsalz die Zusammensetzung $(C_4H_7SO_4)_2Ba$ besitzt, und welche durch Oxydation vermittelst Brom und Wasser in sulfonirte Buttersäure, durch nascirenden Wasserstoff in sulfonirten Buthylalkohol überging. Die erhaltene Sulfonsäure wurde als β sulfonirte Buttersäure erkannt.

Darstellung des Methyläthylacroleïn.

Der nach Lieben und Zeisel dargestellte Propionaldehyd wurde vermittelst Natronlauge[1] condensirt. Die nach diesen Verfahren erhaltene Ausbeute betrug circa 45% des angewendeten Propionaldehyds.

Einwirkung von Natriumbisulfit auf Methyläthylacroleïn.

Ich habe vorerst versucht, die von Lieben und Zeisel erwähnte Natriumbisulfitverbindung des Methyläthylacroleïn zu isoliren. Die Eigenschaften der Verbindung haben mir indess nicht gestattet, dieselbe in analysirbarer Form zu bringen. Ich beobachtete zwar beim Zusammenbringen von 14 *g* Methyläthylacroleïn mit 77 *g* Natriumbisulfitlösung von der Dichte 1·38 ganz ähnliche Erscheinungen wie sie von Lieben und Zeisel angegeben werden: Lösung des Aldehydes unter freiwilliger Erwärmung und Erstarrung des Gemisches zu einem Krystallbrei nach dem Abkühlen.

Die erhaltene Verbindung war indess in Wasser ausserordentlich löslich und überdies, wie es scheint, sehr zersetzlich. Sie wurde an der Pumpe von der Mutterlauge getrennt und auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet. Als ich die Substanz zum Zweck der Analyse weiter zu trocknen versuchte, war sie über Schwefelsäure im Vacuum selbst nach Verlauf von mehreren Wochen nicht auf constantes Gewicht zu bringen. Dabei war fortwährend Geruch nach Schwefeldioxyd und Methyläthylacroleïn wahrzunehmen.

Da sich mir in der von Zeisel und Alič aufgefundenen Methode der directen Addition von schwefliger Säure zu ungesättigten Aldehyden ein bequemerer Weg der Untersuchung der

---

[1] Näheres über diese Darstellung des Methyläthylacroleïns findet sich in der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit von Hoppe: „Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylacroleïn."

sulfonirten Abkömmlinge des Methyläthylacroleïn bot, habe ich diese Natriumbisulfitverbindung nicht weiter studirt.

Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn bei 80° C.

Je 10*g* Aldehyd wurden mit circa 30 cm^3 Wasser in Glasröhren gebracht, bei 0° C. mit Schwefeldioxyd gesättigt, die Röhren zugeschmolzen und auf 80° C. erhitzt. Nach vier Stunden war der ölige Aldehyd verschwunden und die homogene Flüssigkeit schwach bräunlich gefärbt. Der Röhreninhalt wurde in der Kälte mit Baryumcarbonat versetzt. Die von überschüssigem Baryumcarbonat und entstandenem Baryumsulfit abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Destillation im Vacuum bei 30° C. eingeengt.

Diese Lösung schied, so oft ich sie auch filtrirte, sowohl beim Stehen in der Kälte, als auch beim Destilliren im Vacuum fortwährend eine kleine Menge eines Niederschlages aus, der sich als Baryumsulfit zu erkennen gab.

Beim Eindampfen der so concentrirten Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure schieden sich reichliche Mengen einer weissen krystallinischen Baryumverbindung aus. 10*g* Methyläthylacroleïn gaben drei aufeinanderfolgende Krystallisationen von je 6*g*. Jede einzelne Fraction wurde durch wiederholtes Pressen zwischen Filtrirpapier von der daran haftenden Mutterlauge befreit. In der Reibschale zerrieben, stellte es ein rein weisses Pulver dar, welches im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet zu den Analysen verwendet wurde.

Wie schon oben erwähnt, war die Mutterlauge immer etwas trübe von Baryumsulfit, welches auch in dem analysirten Salze vorhanden war und seiner Menge nach bestimmt werden musste. Das Salz wurde in Wasser gelöst, rasch filtrirt und der Rückstand ausgewaschen, das Filter verascht, mit Schwefelsäure abgeraucht und als Baryumsulfat gewogen.

1·0493*g* Salz gaben 0·0175 $BaSO_4$, welches auf Baryumsulfit umgerechnet 1·58% des Salzes ausmacht. Die Analysen stimmen bei Berücksichtigung des Gehaltes an Baryumsulfit für die Formel des oxyhexandisulfonsauren Baryums $C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

I. Krystallisation 0·5219*g* Substanz gaben (im Bleichromatrohr verbrannt) 0·1735*g* H_2O und 0·3153*g* CO_2.

II. Krystallisation 0·4918*g* Substanz gaben 0·169*g* H_2O und 0·296*g* CO_2.

III. Krystallisation 0·6028*g* Substanz gaben 0·206 H_2O und 0·3628*g* CO_2.

0·4203*g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·2265*g* Baryumsulfat.

0·3652*g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1977*g* Baryumsulfat.

0·5369*g* Substanz gaben mit $NaNO_3 + Na_2CO_3$ geschmolzen und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt 0·6065*g* $BaSO_4$.

0·4522*g* Substanz gaben, wie oben angegeben behandelt, 0·5095*g* $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ + $BaSO_3$		Gefunden		
	98·42%	1·58%	I	II	III
			(Krystallisation.)		
C	16·37 „		16·46	16·40	16·41
H	3·63 „		3·69	3·81	3·79
Ba	32·14 „		31·68	31·82	—
S	14·78 „		15·45	15·51	—
O	33·08 „		—	—	—
	100·00				

Die Unbeständigkeit des Salzes machte jeden Reinigungsversuch unmöglich. Wie vorauszusehen war, konnten keine ganz genau stimmenden Zahlen erwartet werden. Erstens wegen der nicht sehr genauen Trennung des Baryumsulfits von dem sulfonsauren Salz und zweitens, weil es mit einer geringen Menge eines monosulfonsauren Salzes verunreinigt war, welches im Sinne der folgenden Gleichung entstanden war:

$$2C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba = (C_6H_{11}OSO_3)_2Ba + BaSO_3 + SO_2 + H_2O.$$

Das ausgeschiedene Baryumsulfit und die später zu besprechende Überführung der Disulfonsäure in die Monosulfonsäure, lassen als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass diese Reaction in der wässerigen Lösung des oxyhexandisulfonsauren Baryums wirklich eintritt.

Das Krystallwasser konnte nich direct bestimmt werden, wegen der Unbeständigkeit des Salzes beim Erwärmen. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Ein in der gewöhnlichen Weise mit Bleichromat beschicktes Verbrennungsrohr, wurde derart gewählt und in den Verbrennungsofen eingelegt, dass ein Theil desselben frei herausragte. Dieser Theil des Rohres in welchen das Schiffchen mit Substanz und Diffusionsstöpsel eingeführt wurde, wurde mit einem passenden Ölbade umgeben. Vorne wurden wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure angesetzt. Die Bleichromatschichte wurde zum Glühen erhitzt, während ein trockener Luftstrom das Verbrennungsrohr passirte und die Substanz vermittelst des Ölbades zwei bis drei Stunden erst auf 80° C., dann auf 100°, 120° erhitzt wurde. Vor der jedesmaligen Erhöhung der Temperatur wurde die Substanz im Luftstrom erkalten gelassen und die Absorptionsapparate gewogen. Bei 80° und bei 100° hatten weder der Kali- noch der Chlorcalciumapparat merklich an Gewicht zugenommen, bei 120° aber beide, und gleichzeitig war Verkohlung der Substanz eingetreten.

Es sei noch bemerkt, dass nach sehr langem Aufbewahren das Salz, in wenig Wasser gelöst, eine schwach saure Reaction zeigte, welche jedenfalls von der Oxydation des in geringer Menge entstandenen Baryumsalzes des sulfonirten Capronaldehydes herrührte.

Mit Natriumcarbonat gekocht, tritt eine schwache Trübung ein und ein geringer Geruch nach Methyläthylacroleïn wird bemerkbar.

Durch Kochen mit Barytwasser wird die Bildung von Baryumsulfit und Methyläthylacroleïn bewirkt.

In Wasser ist das Salz leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol.

Überführung der Oxyhexandisulfonsäure in sulfonirten Capronaldehyd.

Schon die oben erwähnte Beobachtung, dass oxyhexandisulfonsaures Baryum bei gewöhnlicher Temperatur Baryumsulfit ausscheidet, legte den Gedanken nahe, dass Oxyhexandisulfonsäure durch Abspaltung von H_2SO_3 in sulfonirten Capronaldehyd

überzugehen vermag. Dies geschah auch wirklich in vollständiger Weise, wenn das rohe, noch überschüssige schweflige Säure enthaltende Product — wie man es durch Erhitzen von Methyläthylacroleïn mit wässeriger schwefliger Säure erhält — mit gleichem Volum Wasser verdünnt und bei gewöhnlichem Druck so lange der Destillation unterworfen worden war, bis drei Viertheile der Flüssigkeit übergegangen waren. Der schwach bräunlich gefärbte Rückstand roch in der Wärme nach Schwefeldioxyd, in der Kälte war jedoch dieser Geruch nicht wahrnehmbar. Er wurde mit Wasser verdünnt, mit Ätzbaryt vorsichtig in der Kälte neutralisirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Es wurde so ein schwach gefärbter gummiartiger Rückstand erhalten, welcher zerrieben, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

0·4571*g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·2048*g* Baryumsulfat.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba$	$(C_6H_{11}OSO_3)_2Ba$	
Ba.....	34·47	27·67	26·34

Die Bestimmung zeigte, dass hier wesentlich das Baryumsalz des sulfonirten Capronaldehydes vorlag. Aller Wahrscheinlichkeit nach war jedoch das Salz mit saurem sulfoncapronsaurem Baryum verunreinigt, was den etwas zu niedrig gefundenen Baryumgehalt erklärt. Die Gegenwart dieser Verunreinigung schliesse ich daraus, dass das ursprüngliche neutrale Salz während des Eintrocknens eine sehr deutliche saure Reaction annahm.

Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn bei gewöhnlicher Temperatur.

Methyläthylacroleïn vereinigt sich zwar bei Gegenwart von Wasser mit Schwefeldioxyd, indessen bei weitem weniger energisch als Crotonaldehyd. Wenn man den Aldehyd mit bei 0° C. gesättigter schwefliger Säure zusammenbringt, so bleibt er vorerst auch bei kräftigem Schütteln ungelöst und es tritt keine Erwärmung ein.

Gleichwohl habe ich feststellen können, dass schon bei Zimmertemperatur eine Vereinigung stattfindet, denn im Verlauf von mehreren Tagen wurde die Mischung, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, vollkommen homogen und enthielt, nachdem sie durch Hinzufügen von überschüssigem Baryumcarbonat neutralisirt und gleichzeitig von der freien schwefligen Säure befreit worden war, das Baryumsalz des sulfonirten Capronaldehyds, welches ich zwar nicht analysirt habe, das sich aber durch sein Verhalten genügend sicher erkennen liess. Es hatte die Lösung nämlich, obwohl sie durch längere Berührung mit Baryumcarbnat vollkommen neutral geworden war, die Eigenschaft beim Stehen an der Luft allmälig intensiv saure Reaction anzunehmen. Weiter wurde constatirt, dass die Lösung ohne erhebliche Bildung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter Einwirkung des Lichtes Brom aufnahm und sulfoncapronsaures Baryum neben freier Sulfoncapronsäure und Bromwasserstoff enstehen liess.

Endlich wurde festgestellt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Methyläthylacroleïn in wässeriger schwefliger Säure — nach Entfernung des Überschusses der letzteren durch Destillation im Vacuum — bei der Behandlung mit Natriumamalgam Wasserstoff unter Bildung von sulfonirten Hexylalkohol aufnahm, worüber weiter unten noch eingehender gesprochen werden wird.

Die Thatsachen berechtigen zur Annahme, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Methyläthylacroleïn anlagert, und dadurch dieses in sulfonirten Capronaldehyd umwandelt. Es wird dann vollkommen begreiflich, dass das Baryumsalz eines solchen sulfonirten Capronaldehyds durch freiwillige Oxydation an der Luft sauer werden kann, dass es durch Brom im Sinne der folgenden Gleichung verändert werden muss:

$$(C_6H_{11}OSO_3)_2\,Ba + 2Br_2 + 2H_2O =$$
$$= C_6H_{10}O_2SO_3Ba + C_6H_{12}O_2SO_3 + 4HBr$$

und dass endlich aus einem solchen sulfonirten Aldehyd durch Wasserstoff-Aufnahme sulfonirter Hexylalkohol entsteht.

Ich lasse nun die Beschreibung des Verlaufes der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Baryumsalzes des sulfonirten Capronaldehydes folgen.

10 *g* Methyläthylacroleïn wurden in 40 cm^3 Wasser vertheilt, Schwefeldioxyd unter Eiskühlung eingeleitet und, als nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Öl verschwunden war, mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat mit 35 *g* Brom versetzt, das sind mehr als vier Atome Brom für je ein Molekül des Aldehydes.

Diese Brommenge ist doppelt so gross als die oben angeführte Oxydationsgleichung verlangen würde, und war auch nur in der Meinung hinzugefügt worden, dass ich es hier mit der mir schon damals bekannten Oxyhexandisulfonsäure zu thun hatte. Gerade der weitere Verlauf der Bromeinwirkung belehrte mich, dass hier die Monosulfonsäure vorliegen müsse. Es blieb auch bei mehrtägigem Stehen ein grosser Theil des Broms unangegriffen und es schied sich nur ein äusserst geringer Theil des Baryums als Baryumsulfat ab, während oxyhexandisulfonsaures Baryum in wässeriger Lösung durch Brom ganz glatt in freie Sulfoncapronsäure, Bromwasserstoff und Baryumsulfat übergeführt wird.

Der Überschuss des Broms wurde durch Einleiten von CO_2 in die erwärmte Flüssigkeit beseitigt, von der geringen Menge Baryumsulfat abfiltrirt, die saure Lösung im Vacuum bis zur Syrupconsistenz eindestillirt und dieser bräunliche Rückstand, in welchem noch Bromwasserstoff nachzuweisen war, mit viel Alkohol gemischt, wobei ein in Alkohol schwer lösliches Baryumsalz zurückblieb.

Beim Verdampfen des Alkohols im Filtrat trat Verkohlung ein, was auch die freie Sulfoncapronsäure — selbst bei Abwesenheit von Bromwasserstoff — beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung im Vacuum zeigt, wovon ich mich schon vorher gelegentlich einmal überzeugt hatte.

Das durch Alkohol ausgeschiedene Baryumsalz enthielt noch Brombaryum; es wurde daher mit Silberoxyd geschüttelt, das Filtrat von Bromsilber mit CO_2 von Ätzbaryt befreit, durch Schwefelwasserstoff entsilbert und bis zur Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft. Es schied eine in Schüppchen krystallisirende Substanz aus, deren Zusammensetzung, deren Aussehen

und Löslichkeit sofort die Identität mit sulfoncapronsaurem Baryum erkennen liessen.

0·3517 *g* Substanz gaben mit Kaliumdichromat im Schiffchen gemischt, wie alle folgende Verbrennungen in einem mit Bleichromat beschickten Rohr ausgeführt, 0·2754 *g* CO_2 und 0·104 *g* H_2O.

0·2595 *g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1795 *g* Baryumsulfat.

0·179 *g* Substanz gaben 0·1235 *g* Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ba$	Gefunden		
C	21·75	—	21·35	—
H	3·02	—	3·28	—
Ba	41·39	40·68	—	40·58
S	9·67			
O	24·17			
	100·00			

Die erhaltenen Zahlen lassen, da das Product nicht umkrystallisirt worden war, allerdings an Schärfe etwas zu wünschen übrig, genügen aber doch für die Annahme, dass sulfoncapronsaures Baryum vorliegt.

Oxydation der Oxyhenandisulfonsäure zur Sulfoncapronsäure.

Ein Theil disulfonsauren Baryums in 20 Theile Wasser gelöst wird mit etwas mehr als vier Atomgewichten Brom für ein Molekülgewicht des Salzes versetzt, dann zwei Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt und durch Erwärmen die Einwirkung beendigt, schliesslich das überschüssig vorhandene Brom durch in der Wärme eingeleitete Kohlensäure entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit reagirte stark sauer, enthielt aber weder Schwefelsäure, noch Baryum in Lösung, sondern das ganze Baryum wurde quantitativ als Sulfat ausgeschieden im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba + 2Br_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2SO_3 + 4HBr + BaSO_4$$

Zur Entfernung der gebildeten Bromwasserstoffsäure wurde die Lösung mit Bleicarbonat behandelt vom Bromblei und überschüssigen Bleicarbonat abfiltrirt durch Schwefelwasserstoff das Bleisalz der Sulfoncapronsäure zerlegt, mit Silberoxyd die letzten Spuren Bromwasserstoff entfernt und schliesslich durch Schwefelwasserstoff entsilbert. Nach dem Abfiltriren von Silbersulfid im Vacuum eingedampft, blieb ein Syrup zurück, welcher zuerst farblos war, sich aber bei längerem Aufbewahren bräunte. Als ein Theil dieses Syrups im Schiffchen behufs Analyse im Vacuum getrocknet wurde, färbte er sich dunkelbraun und — wie vorauszusehen war — gab die Verbrennung keine stimmenden Zahlen. Aus dem Rest der freien Säure wurde mit Calcium- und mit Baryumcarbonat das Calcium- und das Baryumsalz dargestellt. Das Calciumsalz, welches in Schuppen krystallisirt, ist bei 100° getrocknet zur Analyse verwendet worden. Die Zusammensetzung des Salzes wurde der Formel $C_6H_{10}O_2(SO_3)Ca + 1^1/_2H_2O$ entsprechend gefunden.

0·2347 *g* Substanz gaben (mit Kaliumdichromat im Schiffchen gemischt) 0·1049 *g* H_2O und 0·2358 *g* CO_2.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ca + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
C	27·58	27·40
H	4·98	4·96

Das Baryumsalz krystallisirt in hexagonalen Tafeln. In Wasser löst es sich nicht sehr leicht, daher konnte es durch Umkrystallisiren bald vollkommen rein erhalten werden. Die wässerige Lösung gibt mit Alkohol einen voluminösen weissen Niederschlag.

Das bei 100° C. getrocknete Salz führte zur Formel $C_6H_{10}O_2SO_3Ba$.

I. 0·3721 *g* Substanz gaben (mit Kaliumdichromat verbrannt) 0·1028 *g* H_2O und 0·2925 *g* CO_2.

II. 0·3088 *g* Substanz gaben 0·086 *g* H_2O und 0·2432 *g* CO_2.

III. 0·1971 *g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1382 *g* Baryumsulfat.

IV. 0·2054 *g* Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. erhitzt. 0·1444 *g* Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ba$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	21·75	21·43	21·47	—	—
H	3·02	3·06	3·09	—	—
Ba	41·39	—	—	41·22	41·33
S	9·67	—	—	—	9·65
O	24·17	—	—	—	—
	100·00				

Durch Wechselwirkung von Silbersulfat auf das Baryumsalz wurde das sulfoncapronsaure Silber erhalten, welches in Blättchen krystallisirt. Die Analysen stimmten mit der Formel $C_6H_{10}O_2SO_3Ag_2$ überein.

I. 0·1876 *g* Substanz verbrauchten 8·4 cm^3 einer Rhodanammoniumlösung à 0·01175 Silber.

II. 0·309 *g* Substanz gaben 0·0665 *g* H_2O und 0·1983 *g* CO_2.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ag_2$	Gefunden	
		I	II
C	17·56	—	17·50
H	2·43	—	2·39
Ag	52·68	52·61	—
S	7·81		
O	19·52		
	100·00		

Überführung des sulfonirten Capronaldehydes und der Oxyhexandisulfonsäure in sulfonirten Hexylalkohol durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Oxyhexandisulfonsäure, aus 10 *g* Methyläthylacroleïn dargestellt, wurde, nachdem sie von der freien schwefligen Säure durch Destillation im Vacuum befreit war, mit der dreifachen theoretischen Menge vierprocentigen Natriumamalgam versetzt, während die Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen Schwefel-

säure schwach sauer erhalten wurde. Nach beendeter Reaction, Entfernen des Quecksilbers und genauer Neutralisirung wurde die Flüssigkeit zur Hälfte destillirt. Aus dem Destillate wurde durch eine Reihe von Destillationen eine kleine Menge eines darin gelösten Öles ausgeschieden, welches dem Geruche nach Hexylalkohol sein konnte. Zu einer Analyse war zu wenig Substanz vorhanden.

Der Rückstand wurde bis fast zur Trockene eingedampft und durch Lösen anfangs in verdünntem, später in absolutem Alkohol fast vollständig von Natriumsulfat befreit. Mit Chlorbaryum gab es nur eine sehr schwache Trübung.

Bei dem Eindampfen der Lösung erhielt ich 15*g* eines Syrups, welcher, bei 100° C getrocknet, eine amorphe, farblose sehr hygroskopische Masse darstellte.

Durch Kochen mit Barytwasser trat ein sehr schwacher Geruch nach Methyläthylacroleïn auf, jedenfalls nur von einer geringen Menge nicht reducirter Substanz herrührend.

Bei einem anderen Versuche, der genau wie der oben beschriebene ausgeführt wurde, verwendete ich eine Lösung des freien sulfonirten Capronaldehyds. Die Ausbeute an trockenem Natriumsalz betrug 90 Procent der theoretischen Menge. Die Substanz war mit der des ersten Versuches identisch, wie die Analysen zeigen; nur konnte es, wie auch das erste Product, nicht ganz vollständig von Natriumsulfat befreit werden, wesshalb der Natrium- und Schwefelgehalt etwas grösser und der Kohlenstoffgehalt etwas kleiner gefunden wurde.

I. 0·4558*g* Substanz aus Oxyhexandisulfonsäure dargestellt (mit $K_2Cr_2O_7$ verbrannt) gaben 0·255*g* H_2O und 0·568*g* CO_2,

II. 0·5862*g* Substanz aus Oxyhexandisulfonsäure dargestellt gaben 0·331*g* H_2O und 0·7304*g* CO_2.

III. 0·2365*g* Substanz aus sulfonirtem Capronaldehyd dargestellt gaben 0·1305*g* H_2O und 0·2936*g* CO_2.

IV. 0·4853*g* Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·177*g* Natriumsulfat.

V. 0·3264*g* Substanz gaben mit Salpeter und Natriumcarbonat geschmolzen, und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, 0·3803*g* Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{13}O_4SNa$	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
C	35·29	33·98	33·98	33·85	—	—
H	6·37	6·21	6·27	6·13	—	—
Na	11·27	—	-	—	11·81	—
S	15·69	—	—	—	—	15·96
O	31·38					
	100.00					

Durch Wechselwirkung konnte kein anderes weniger lösliches Salz erhalten werden.

Das Natriumsalz des sulfonirten Hexylalkohols wurde, behufs Überführung in Hexylalkohol oder vielleicht auch in den um zwei Wasserstoff ärmeren Alkohol, der durch Abspalten von $NaHSO_3$ entstehen konnte, mit der doppelten Menge Calciumoxyd gemischt, bei 100° getroknet, dann mit der vierfachen Menge frisch geglühten Kalkes zerrieben und aus Glasröhren destillirt. Unter sehr geringer Verkohlung ging ein gelbliches Öl über, welches einen schwach brenzlichen Geruch hatte.

Dasselbe wurde, mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt — was keine merkliche Volumsabnahme der öligen Schichte bewirkte — und dann mit Potaschelösung und Wasser gewaschen. Getrocknet wurde es zuerst mit Potasche, dann durch Destillation über frisch geglühten Calciumoxyd und schliesslich über Baryumoxyd.

Nach dem Ausfractioniren wurde der corrigirte Siedepunkt bei 149·6° bis 151·6° C. gefunden. Barometerstand 751·3*mm* auf 0° C. reducirt. Fadencorrectur 3·6°.

Der Siedepunkt stimmt mit jenen überein, welchen Lieben und Zeisel[1] an dem Gemenge von Hexylalkoholen, die durch Reduction von Methyläthylacroleïn entstehen, beobachtet haben.

Die nachfolgende Bromaddition zeigte, dass hier wirklich ein Gemenge von Hexenyl- und Hexylalkohol vorlag.

0·8235*g* Substanz addirten 0·4737*g* Brom, statt 1·3176*g* (für Methyläthylallylalkohol berechnet).

[1] Monatshefte f. Chemie 1883, S. 28.

Demnach scheinen bei der trockenen Destillation zwei Reactionen nebeneinander zu verlaufen:

$$2C_6H_{13}O_4SNa + CaO = 2C_6H_{12}O + Na_2SO_3 + CaSO_3 + H_2O$$
$$2C_6H_{13}O_4SNa + Ca(OH)_2 = 2C_6H_{14}O + Na_2SO_4 + CaSO_4$$

Das präsumirte Alkoholgemenge wurde, um weitere Anhaltspunkte zur Feststellung seiner Natur zu gewinnen, nach Lieben und Zeisel in wässeriger Lösung mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt, am Rückflusskühler zwölf Stunden erhitzt, und dann der vermuthete Hexylalkohol abdestillirt.

Die Menge des erhaltenen Hexylalkohols war zu klein, um mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, gewaschen, über Kalk getrocknet, ausfractionirt zu werden und den Siedepunkt zu bestimmen.

Daher stellte ich das Acetat dar. Der corrigirte Siedepunkt des mit Chlorcalcium getrockneten Productes wurde bei auf 0° reducirtem Barometerstand von 748·2*mm* bei 160·2° bis 163·2° C. gefunden. Fadencorrectur 3·2°.

Der Siedepunkt des von Lieben und Zeisel dargestellten Hexylacetats wurde von diesen Forschern bei 162·2° gefunden.

Die Analyse stimmte mit der Formel $C_8H_{16}O_2$ überein.

0·1815*g* Substanz gaben 0·1788*g* H_2O und 0·4418*g* CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$	Gefunden
C	66·67	66·39
H	11·11	10·94
O	22·22	—
	100.00	

Das Hexenylglycerin wurde nach dem Entfernen des Harzes und der Bromwasserstoffsäure bis zur constanten Gewichtsabnahme im Vacuum getrocknet. Es zeigte einen süsslichen Geschmack, die Analyse entsprach der Formel $C_6H_{14}O_3$.

0·185*g* Substanz gaben 0·1702*g* H_2O und 0·3642*g* CO_2.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_3$	Gefunden
C	53·73	53·68
H	10·45	10·22
O	35·82	—
	100.00	

Fassen wir nochmals kurz die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen, so sehen wir, dass man durch Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn in der Wärme eine Oxyhexandisulfonsäure und bei gewöhnlicher Temperatur einen sulfonirten Capronaldehyd erhält. Die Oxyhexandisulfonsäure geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von H_2SO_3 in sulfonirten Capronaldehyd über.

Die Constitution dieser beiden Säuren dürfte durch folgende Formeln zum Ausdruck zu bringen sein:

Eine Ungewissheit besteht nur bezüglich der Stellung des Schwefligsäure-Restes, den ich aber, nach analogen Fällen zu schliessen, an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden annehmen möchte.

Durch Oxydation geben beide Säuren Sulfoncapronsäure und durch Reduction sulfonirten Hexylalkohol.

Bei der trockenen Destillation mit Kalk erhält man aus dem Natriumsalz des sulfonirten Hexylalkohols durch Abspalten der Sulfongruppe zugleich den gesättigten und den ungesättigten Alkohol, deren Entstehung die alkoholische Natur ihrer Muttersubstanz genügend beweisen.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel meinen wärmsten Dank auszusprechen für die erfolgreiche Unterstützung und die werthvollen Rathschläge, die sie mir im Verlaufe dieser Arbeit zu Theil werden liessen.

Zur Kenntniss des Isochinolins

von

Dr. **Guido Goldschmiedt.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

In meinen „Untersuchungen über Papaverin“ [1] habe ich nachgewiesen, dass bei der Oxydation dieses Alkaloids unter gewissen Bedingungen ein Imid der Hemipinsäure [2] entstehe; desgleichen lieferten die Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins substituirte Imide derselben Säure. Dieses merkwürdige Verhalten brachte mich, aus an entsprechender Stelle eingehend erörterten Gründen, auf die Vermuthung, dass Papaverin ein Derivat des Isochinolins und nicht des Chinolins sei, eine Ansicht, die durch weitere Versuche als richtig erwiesen wurde.

Obwohl die angeführten Thatsachen wohl kaum einem Zweifel begegnen dürften, schien es mir doch wünschenswerth, zu untersuchen, ob die beim Papaverin beobachtete Umwandlung für alle Isochinolinderivate den Charakter einer Gesetzmässigkeit besitze. Ich habe desshalb Isochinolin selbst, sowie dessen Additionsproducte mit Äthylbromid, Benzylchlorid und Phenacylbromid in weiter zu beschreibender Weise oxydirt und unter den Zersetzungsproducten nach Phtalimid, beziehungsweise Äthyl-, Benzyl- und Phenacylphtalimid gesucht. Ich habe mich darauf beschränkt, die Bildung dieser Körper, welche für mich von besonderem Interesse war, zu constatiren, ohne auf die etwa nebenherlaufenden Reactionen, für deren Vorhanden-

---

[1] VI. Abhandlung. Monatshefte für Chemie. IX. 8.

[2] Während des Druckes dieser Arbeit wurde festgestellt, dass hier nicht Hemipinsäure, sondern ein Isomeres vorliegt (s. nächste Nummer der Monatshefte).

sein mehrfache Beobachtungen sprachen, näher einzugehen, da ich durch diese Versuche nicht in das Arbeitsgebiet anderer Forscher eingreifen wollte und es mir ausschliesslich darum zu thun war, die für mich wichtige Frage zur Entscheidung zu bringen.

Isochinolin.[1]

10*g* der Base wurden mit $1^1/_2$*l* Wasser geschüttelt und successive 70*g* Kaliumpermanganat in 4%iger Lösung hinzugefügt; durch zeitweisen Zusatz verdünnter Salzsäure bemühte ich mich, die Reaction der Flüssigkeit neutral zu erhalten. Die Reaction ging bei 40—50° vor sich. Nach vollständiger Reduction des Chamäleons wurde vom Braunstein filtrirt, dieser gewaschen und in Wasser suspendirt und durch gasförmige schweflige Säure in Lösung gebracht. Es blieb nichts Unlösliches zurück. Das Filtrat vom Braunstein wurde am Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit scheiden sich braun gefärbte Nadeln aus, die bei 225° schmelzen; dieselben wurden aus kochendem Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war, unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und schieden sich beim Erkalten in Gestalt schöner, weisser Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 228—230°, wie er für Phtalimid angegeben wird, besitzen. Die Substanz sublimirt unzersetzt in Blättchen, sie löst sich in Kalilauge. Chlorbarium erzeugt in dieser Lösung einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Lässt man die Verbindung nach der Vorschrift von Aschan[2] einige Zeit mit concentrirtem Ammoniak stehen, so verwandelt sie sich in ein schweres Pulver, welches unter Mikroskop die dem Phtalyldiamid eigenthümlichen rhomboedrischen Formen zeigt. Kurz, der Körper besitzt alle Eigenschaften des Phtalimids.

Eine Analyse lieferte auch die Procentzahlen, welche von dieser Verbindung gefordert werden.

---

[1] Das zu meinen Versuchen verwendete Isochinolin habe ich von Kahlbaum bezogen; es war in der kühlen Jahreszeit vollkommen fest, verflüssigte sich aber im Sommer bei Zimmertemperatur. Der Schmelzpunkt der reinen Base liegt nach Hoogewerff und van Dorp bei 22—23°, nach Gabriel bei 20—22°.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIX. S. 1398.

0·2677 *g* Substanz gaben 0·6415 *g* Kohlensäure und 0·0911 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_2$
C	65·35	65·30
H	3·78	3·40

Schon früher[1] habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass Isochinolin bei der Oxydation mit Permanganat Phtalimid liefern werde, wenn die Reaction unter Erhaltung der Neutralität der Lösung vor sich gehen würde und dass Hoogewerff und van Dorp[2] diese Substanz desshalb nicht beobachtet hätten, weil bei ihren Versuchen diese Bedingung nicht erfüllt war. Wenn nun durch Vorstehendes diese Ansicht in ihrem ersten Theile als vollkommen begründet erscheint, so möchte ich doch darauf aufmerksam machen, dass bei der Oxydation des Isochinolins auch dann, wenn für Erhaltung der Neutralität nicht gesorgt wird, kleine Quantitäten Phtalimid gebildet zu werden scheinen. Wenigstens haben die beiden genannten Forscher[3] bei der Oxydation eines Gemisches von Chinolin und Isochinolin, als in Äther lösliches Product neben Phtalsäure, sehr geringe Mengen eines stickstoffhältigen, unzersetzt flüchtigen, in Wasser schwer löslichen und bei 200—206° schmelzenden Körpers erhalten, der wohl unreines Phtalimid gewesen sein könnte.

Isochinolinaethylbromid.

Die Componenten wurden gemischt, das Äthylbromid in geringem Überschuss; bald scheidet sich eine krystallinische Masse aus, in ganz ähnlicher Weise, wie es Hoogewerff und van Dorp[3] von der analogen Jodverbindung beschreiben. Es wurde in Wasser gelöst und, um den Überschuss an Bromäthyl zu vertreiben, schwach erwärmt. Die aus 10 *g* Isochinolin erhaltene Verbindung wurde auf $2^1/_2$ *l* verdünnt und mit 50 *g* Kalium-

[1] Monatshefte f. Chemie. IX. S. 359.
[2] Recueil des trav. chim. des Pays Bas. IV. pag. 285.
[3] Ebend. V. pag. 305.

permanganat in 3%iger Lösung, durch allmählichen Zusatz, bei Zimmertemperatur oxydirt und durch verdünnte Salzsäure immer die Neutralität der Flüssigkeit möglichst hergestellt. Nach vollkommener Entfärbung wurde vom Braunstein filtrirt und dieser mit Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren hinterblieb eine braune Schmiere, in der sich Krystalle absetzten. Diese wurden auf einer Thonplatte abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt, wodurch glänzende rhombische Blättchen einer Säure in sehr geringer Menge erhalten wurden, die bei circa 185° schmilzt. Ich habe mich davon überzeugt, dass die Substanz nicht Phtalsäure ist, sie aber nicht weiter untersucht. Das Filtrat vom Braunstein wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt einen schmierigen Rückstand, in dem sich Krystalle abscheiden, die auf einer Thonplatte abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurden, woraus die Substanz beim Erkalten in feinen, weissen Nädelchen anschiesst. Der Körper ist unzersetzt sublimirbar und schmilzt bei 87—88°. Der Schmelzpunkt des Äthylphtalimids wird von Michael,[1] Gräbe und Pictet,[2] sowie von Wallach und Kamenski[3] bei 78—79° liegend angegeben. Leider war die Ausbeute an dieser Verbindung, die wohl als Äthylphtalimid angesprochen werden darf eine so geringe, dass nicht einmal eine Analyse derselben als Beleg für ihre Identität mit dem genannten Körper angeführt werden kann. Immerhin scheint mir doch das Entstehen derselben genügend festgestellt zu sein, so dass ich weitere Versuche zur Erzielung besserer Ausbeuten unterlassen habe.

Isochinolinbenzylchlorid.

Mischt man molekulare Mengen der Bestandtheile, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dickes, schweres Öl von nahezu harziger Consistenz ab und nach einigen Tagen ist die ganze Masse in gleicher Weise umgewandelt. Auch durch mässiges Erwärmen der Componenten in Benzollösung erfolgt die Vereinigung. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. X. S. 1645.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVII. S. 1174.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV. S. 171.

und Benzol schwer löslich. Es ist nicht leicht, die neue Verbindung in gut krystallisirter Form zu erhalten. Einmal ist es mir übrigens gelungen, sehr schöne, grosse, zu an den Wänden haftenden, harten Krusten vereinigte Prismen zu erhalten, indem ich zu einer Lösung der Substanz in wässerigem Alkohol Äther bis zur beginnenden Trübung hinzufügte und dann über Nacht stehen liess. Übrigens wird auch die oben erwähnte harzige Masse nach längerem Stehen krystallinisch und aus einer Lösung der beiden Componenten in Benzol scheiden sich nach langem Stehen ebenfalls schöne, lange Nadeln des Additionsproductes ab.

18 *g* der Krystalle wurden in 2 *l* Wasser gelöst und durch allmählichen Zusatz von 46 *g* Kaliumpermanganat in 4%iger Lösung bei circa 60° oxydirt. Durch verdünnte Salzsäure wurde auch in diesem Falle die Flüssigkeit neutral gehalten.

Die Flüssigkeit wird vom Braunstein filtrirt und letzterer, in Wasser suspendirt, durch gasförmige schweflige Säure in Lösung gebracht. Es bleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand in nicht unbeträchtlicher Menge, der in kochendem Alkohol gelöst, eine vollkommen farblose, wasserhelle Flüssigkeit liefert, aus welcher sich beim Erkalten schöne, weisse Nadeln, bei langsamer Verdunstung einer verdünnten Lösung, Prismen ausscheiden, die den Schmelzpunkt 115—116° und wie nachstehende Analyse zeigt, auch die Zusammensetzung des Benzylphtalimids besitzen, welches erst kürzlich von Gabriel[1] aus Phtalimidkalium und Benzylchlorid dargestellt worden ist.

0·2425 *g* Substanz gaben 0·6707 *g* Kohlensäure und 0·1018 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2$
C	75·44	75·95
H	4·66	4·64

Durch Kochen mit Kalilauge wird die Substanz zersetzt; es gehen basisch riechende Dämpfe (Benzylamin) weg und aus dem alkalischen Rückstande lässt sich nach dem Ansäuern durch Äther, Phtalsäure extrahiren, die an dem Schmelzpunkte und durch Überführung in Anhydrid erkannt wurde.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XX. S. 2227.

Isochinolinphenacylbromid.

Vor Kurzem hat Bamberger[1] gezeigt, dass das Additionsproduct von Chinolin und Phenacylbromid sich bei der Oxydation mit Permanganat ganz so verhält, wie die Verbindungen dieser Base mit Halogenalkylen. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob die Analogie auch unter den entsprechenden Isochinolinverbindungen wieder zu finden ist.

Die Darstellung des Isochinolinphenacylbromids geschieht, wie beim Chinolinderivat, am besten durch Mischen der Bestandtheile in Benzollösung und sind hiebei ganz dieselben Erscheinungen zu beobachten. Die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt und man erhält daraus weisse Krystalle, bei langsamer Verdunstung grössere Prismen, die bei 195° zu sintern anfangen und bei 205° zu einer gelbrothen Flüssigkeit geschmolzen sind.

0·6573 *g* Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·3729 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}NOBr$
Br	24·14	24·39

In Alkohol und Wasser ist die Substanz leicht, in Äther und Benzol schwer löslich. Überhaupt ist ihr Verhalten demjenigen der isomeren Chinolinverbindung sehr ähnlich.

Die wässerige Lösung gibt mit Kaliumbichromat einen eigelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser zusammenballt, schmilzt und sich schliesslich löst, beim Erkalten in schönen mikroskopischen, gelben Prismen wieder ausfällt.

Eine concentrirte Lösung gibt mit Zinkchlorid einen gelblichen, käsigen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit weiss wird und sich löst; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich schön ausgebildete, mikroskopische Prismen des Doppelsalzes aus.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIX. S. 3338.

Kalihydrat erzeugt in der wässerigen Lösung einen hell orangegelben Niederschlag.

Das von Bamberger dargestellte Chinolinphenacylnitrat ist von Falck einer physiologischen Untersuchung unterworfen worden; da Parallelversuche mit der isomeren Isochinolinverbindung mir von Interesse zu sein schienen, habe ich diese dargestellt und Herrn Prof. Sigmund Exner ersucht, dieselben auszuführen.

Das Salz wurde durch Zersetzen des Bromids in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat erhalten. Das Filtrat vom Bromsilber krystallisirt nicht leicht; wenn es eingedunstet wird, so scheidet sich ein dunkelgelbes Öl aus, das in Wasser löslich und in einer Kältemischung zu gelblichen Krystallnadeln erstarrt. Auch verdünntere Lösungen liefern Krystallisationen, wenn sie abgekühlt werden. Hie und da erhält man auch bei Zimmertemperatur weisse Krystallblätter aus einer über Schwefelsäure gestellten Lösung.

0·1655 *g* Substanz gaben bei $B = 746 \cdot 3$ und $T = 25°$ $V = 14\ cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}NO.NO_3$
N	9·83	9·03

Herr Prof. Exner hatte die Güte, mir über seine Beobachtungen Nachstehendes mitzutheilen:

„Das mir übergebene Isochinolinphenacylnitrat tödtet, in wässeriger 1%iger Lösung Fröschen mittlerer Grösse unter die Rückenhaut injicirt, dieselben noch in einer Dosis von 0·01 *g*. In diesem Falle tritt der Tod erst nach Stunden, bei grösseren Dosen tritt er natürlich früher ein. Kaninchen, denen 0·017 *g* pro Kilo Körpergewicht in die *Vena jugularis* injicirt werden, gehen im Laufe weniger Secunden zu Grunde, während die Dosis von 0·006 *g* pro Kilo, ebenso applicirt, nicht tödtlich wirkte. Die subcutane Injection von 0·299 *g* pro Kilo tödtet ein Kaninchen noch, die gleichartige Einverleibung von 0·167 *g* pro Kilo, liess das Thier am Leben.

Betreffs der Intoxications-Erscheinungen, welche der neue Körper hervorruft, fand ich bei Kaninchen, ob derselbe subcutan beigebracht oder in den Kreislauf injicirt wurde, Unregelmässigkeiten der Athmung und im Falle von tödtlichen Dosen, Krämpfe. Bei Fröschen traten keine Krämpfe auf. Die wesentlichste Erscheinung aber ist eine an Lähmung erinnernde Ermattung der Thiere. Sie pflegen sich erst in die Bauchlage, dann unter Eintritt von krampfartigen Bewegungen in die Seitenlage zu begeben. Diese Krämpfe machen nicht den Eindruck, als wären sie durch directe Wirkung des Giftes hervorgerufen, sie scheinen vielmehr durch unzureichende Function der Athmungscentren, vielleicht auch durch Functionsstörungen anderer Centren hervorgerufen zu sein. Es gelang, ein Thier (das $0 \cdot 299 g$ pro Kilo Körpergewicht subcutan erhalten hatte) noch nach dem Eintritte dieser Krämpfe dadurch eine Stunde am Leben zu erhalten, dass rasch Tracheotomie gemacht und künstliche Athmung eingeleitet wurde. In Pausen derselben machte es einzelne, augenscheinlich unzureichende spontane Athemzüge und ging erst bei Sistirung der künstlichen Athmung zu Grunde.

Bei Fröschen tritt allmählich zunehmende Lähmung ein, derzufolge sie schliesslich unfähig werden, auf den Rücken gelegt, sich wieder aufzurichten. Dass auch hier Athemnoth eintritt, scheint daraus hervorzugehen, dass sie, sich selbst überlassen, das Maul aufsperren, während die spontane Athmung sistirt oder doch sehr herabgesetzt ist.

Einige Tropfen einer 2%igen Lösung direct auf ein ausgeschnittenes Froschherz gebracht, hindern dieses nicht, noch nach 10 Minuten ganz gut zu pulsiren.

Dadurch, dass an dem zu Tode vergifteten Thiere die Muskeln von den Nerven aus vollkommen gut in Erregung versetzt werden können, unterscheidet sich die Wirkung des neuen Körpers in wesentlicher Beziehung von der des Curare. Sein Angriffspunkt liegt also in den motorischen und den automatischen Organen der Nervencentren, während der des Curare in der Peripherie liegt. Hingegen scheint seine Wirkung, soweit dieses aus der kurzen Mittheilung Falck's zu ersehen ist, grosse Ähnlichkeit mit der des Chinolinphenacylnitrates zu haben."

10*g* Isochinolinphenacylbromid wurden in 1200*g* Wasser gelöst und nach und nach 16*g* Kaliumpermanganat zugesetzt. Beide Lösungen wurden durch Eis gekühlt, so dass die Temperatur der Flüssigkeit während der ganzen Reaction 5° nicht überstieg. Wie Bamberger konnte auch ich, schon an dem Geruche, den Zerfall der Verbindung in ihre Bestandtheile erkennen. Nach vollständiger Entfärbung wird vom Braunstein filtrirt. Bei der Extraction desselben mit Alkohol geht ein Körper in Lösung, der nach dem Abdampfen in Form glänzender, rhombischer Blättchen auskrystallisirt. Die Substanz schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 156—158°. Sie ist unzersetzt sublimirbar. Eine Verbrennung, die mit nur 0·16*g* Substanz ausgeführt worden ist, lieferte nach Abzug der geringen Asche, die im Schiffchen zurückgeblieben war, Zahlen, welche sehr nahe mit der Zusammensetzung des Phenacylphtalimids übereinstimmten. Die Ausbeute an diesem Körper betrug höchstens $^1/_4$ *g*.

Das Filtrat vom Braunstein wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser nahm relativ grosse Mengen Benzoësäure auf. Der Rückstand des Ätherextractes bestand aber nicht aus Benzoësäure allein; durch eine Lösung von kohlensaurem Natrium wurde diese in Lösung gebracht. Der unlösliche Rückstand, der nicht bedeutend war, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus mit Essigsäure versetztem Wasser bei 227—228°, sublimirt unzersetzt und zeigt die bereits oben erwähnte Reaction Aschan's; er besteht also aus Phtalimid.

Durch die mitgetheilten Versuche glaube ich mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, dass unter den angeführten Bedingungen das Isochinolin, sowie dessen Verbindungen mit Halogenalkylen und diesen ähnlichen Substanzen, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Imide der Phtalsäure übergehen. Es ist diese Reaction also als eine für das Isochinolin und dessen Derivate typische zu betrachten und in hohem Grade geeignet zum Zwecke der Eruirung von Isochinolinkernen.

Dass in einzelnen der beschriebenen Versuche die Ausbeute an Imid eine recht unbefriedigende war, darf wohl nicht gegen die allgemeine Verwerthbarkeit der Reaction ins Feld geführt werden. Wie ich bereits eingangs betonte, wollte ich ja nur die Bildung der erwarteten Imide in jedem einzelnen Falle nachweisen. Jede Oxydation ist nur einmal mit relativ geringen Substanzmengen ausgeführt worden, so dass es dem Zufalle überlassen war, ob die Versuchsbedingungen in jedem einzelnen Falle mehr oder weniger günstige gewesen sind. Auch habe ich mich nicht um die nebenher entstehenden Verbindungen weiter gekümmert und will nur beiläufig erwähnen, dass ich beim Isochinolin- und dessen Benzylchloridverbindung, bei welchen unter den Oxydationsproducten auf Phtalsäure und Cinchomeronsäure untersucht worden ist, Erstere in nicht geringen Mengen, Letztere aber gar nicht auffinden konnte.

Ich bin damit beschäftigt, an der Hand dieser Reaction bei mehreren Alkaloiden darauf zu prüfen, ob sie Derivate des Isochinolins sind und hoffe bald über die Resultate meiner dahingerichteten Studien berichten zu können.

Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzil

von

Franz Xaver Bandrowski.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

In einer im Jahre 1885 veröffentlichten Arbeit[1] hatte Karl Voigt die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Benzoïn untersucht, wobei sich herausgestellt hatte, dass letzteres nach Art der Ketone den in der Carbonylgruppe enthaltenen Sauerstoff leicht gegen Aminreste $= NR$ wo $R = C_6H_5$, C_7H_7..... austauscht. Bei dieser Gelegenheit wollte er sich überzeugen, ob auch das Benzil bei der Einwirkung dieser Basen ein ähnliches Verhalten zeigen werde.

Aus dem durchgeführten Studium der Einwirkung von Anilin auf Benzil ergab sich, dass selbes wirklich eine dem Benzoïn analoge Verbindung bildet, dass aber die zweite Carbonylgruppe des Benzils vollkommen indifferent auf die Einwirkung des Anilins sei.

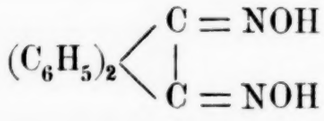
Wenn man aber die Constitution des Benzils, welche durch die Arbeiten von Radziszewski[2] und Goldschmidt[3] genügend bewiesen worden ist, in Betracht zieht, so sollte man erwarten, dass die beiden Carbonylgruppen, welche doch eine symmetrische

[1] K. Voigt: „Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzoïn". Journal f. prakt. Chemie 1885, Bd. 24, I. H.

[2] Br. Radziszewski: „Über die chemische Natur des Desoxybenzoïns und verwandter Körper". Ber. 83, S. 489.

[3] Heinrich Goldschmidt und V. Meyer: „Über das Benzil". Ber. 83, 3., S. 1616.

Lage im Benzilmoleküle einnehmen, und keineswegs einen Unterschied in Hinsicht ihres Ketoncharakters zeigen, mit gleicher Fähigkeit ihre beiden Sauerstoffatome auf Aminreste austauschen werden, zumal da eine Einwirkung in diesem Sinne schon bekannt ist.[1] Es ist nämlich V. Meyer und Goldschmidt gelungen, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil eine Verbindung zu erhalten, welcher folgende Structurformel zukommt:



Es war also von Interesse die Einwirkung von Anilin und anderen aromatischen Aminen auf Benzil einem näheren Studium zu unterwerfen, was ich auf Anregen von Prof. Radziszewski unternommen habe.

Bevor ich zu den Resultaten meiner Arbeit schreite, will ich vor allem die Methode der Einwirkung kürzlich besprechen.

Ich habe mich überzeugt, dass die Condensation der Amine mit Benzil schon in einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, und zwar zwischen 100—150° C. zu Stande kommt. Ich habe das Benzil mit der entsprechenden Menge Anilin und anderer Basen in einem offenen Glaskolben auf dem Sandbade auf etwa 150° C. eine Stunde lang erhitzt, wobei Wasser schon bei 70° bis 80° C. sich auszuscheiden begann.

Die Ausbeute an dem Condensationsproducte war verschieden und schwankte bei verschiedenen Aminen zwischen 50% bis 90% theoretisch berechneter Menge.

Hier bemerke ich, dass Anilin und Ortotoluidin nur monosubstituirte Verbindungen eingehen (zu demselben Ergebnisse gelangte auch Voigt bei der Einwirkung von Anilin auf Benzil); dagegen gaben Para-toluidin und α-Naphtylamin neben den monosubstituirten auch zweimal substituirte Verbindungen.

---

[1] Heinrich Goldschmidt und V. Meyer: „Über das Benzil". Ber. 83, 3., S. 1616.

1. Einwirkung von Anilin auf Benzil.

1 Mol. Benzil und 2 Mol. Anilin wurden auf obige Weise bis 130° C. erwärmt, wobei die anfangs gelbe Flüssigkeit allmählig rubinroth wurde. Nach beendigter Reaction wurde in das Glaskölbchen ein wenig kalten Alkohols eingegossen, tüchtig geschüttelt und der ganze Inhalt auf ein flaches Gefäss ausgeleert. Schon nach einigen Minuten konnte man die Bildung gelber Krystalle wahrnehmen und bald überging die ganze Masse plötzlich in einen Krystallbrei.

Die von der Mutterlauge befreiten gelben Krystalle besassen schon nach einmaligem Umkrystalliren aus Alkohol den Schmelzpunkt 105° C., waren also identisch mit dem von Voigt erhaltenen Anilbenzil.

Dies bestätigte auch die Krystallform, denn aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen gelben 1—2 *cm* langen Prismen. Aus Äther erhielt ich bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels sehr schöne $^1/_2$ *cm* lange, dicke Säulen. Unter dem Mikroskope näher betrachtet ergaben sich die Krystalle als dem tryklinen Systeme angehörend; es wurde nämlich das trikline Prisma beobachtet, die Endflächen und die Pyramidenflächen. Die Ausbeute an Anilbenzil betrug aus der ersten Krystallmasse 59% der theoretischen Menge.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach einigen Tagen noch Krystalle von Anilbenzil und dann ein anderer Körper von einem niedrigeren Schmelzpunkte. Es ist mir nicht gelungen, durch fractionirte Krystallisation einen einheitlichen Körper daraus zu erhalten; wahrscheinlich war das aber ein Gemisch von Benzil, Anilbenzil und einem Körper von einem höheren Schmelzpunkte, worauf der immer höhere Schmelzpunkt der Einzelfractionen zu weisen schien.

Um das zweimal durch Anilinreste substituirte Benzil zu erhalten, wurden verschiedene Proben angestellt, die jedoch zu keinem positiven Resultate brachten. Aus diesen Proben ist es nur einzusehen, dass das Anilin schon keine Einwirkung auf reines Anilbenzil ausübt.

Reactionen des Anilbenzils.

Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Benzil nicht ein, concentrirte Säure zerlegt dasselbe in Anilin und Benzil, wobei die Flüssigkeit dunkel gefärbt wird.

Kalte und verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Anilbenzil gar nicht ein.

Mit derselben bis zur Siedehitze erwärmt, wird es zerlegt, wobei das Benzil sich in der Säure auflöst und beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirt.

Mit kalter und concentrirter Schwefelsäure verhält sich das Anilbenzil charakteristisch. Es wird anfangs blutroth gefärbt und geht allmählig in Lösung über. Die rothe Lösung wird bald braunroth, schmutziggrün und endlich dunkelgrün. Nach Hinzufügung von kaltem Wasser fällt ein schmutziggrüner Niederschlag.

Beim Erwärmen bis 150° C. geht diese Reaction viel schneller von statten.

Eine Lösung von Eisenchlorid wird durch Anilbenzil in der Wärme entfärbt und gleichzeitig fällt ein rothbrauner Niederschlag.

Mit alkoholischem Kali erhitzt, wird das Anilbenzil dunkelviolett gefärbt; diese Färbung tritt jedoch nicht so schnell wie bei Benzil ein. Aus diesen Reactionen ist ersichtlich, dass das Anilbenzil ein durch Säuren und Basen leicht zersetzbarer Körper ist.

2. Einwirkung von orto-Toluidin auf Benzil.

orto-Tolilbenzil $(C_6H_5)_2 \begin{cases} CO \\ | \\ C = NC_7H_7 \end{cases}$

Gleiche Mengen von orto-Toluidin und Benzil wurden bis 160° C. erhitzt. Die anfangs rothe Flüssigkeit überging zu Ende in eine braunrothe. Das rohe Product wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper ist schwer in Alkohol, leicht in Äther und Benzol löslich und krystallisirt aus dem ersteren in grossen gelben Tafeln von 104° Schmelzpunkt.

0·3377 *g* Substanz schieden in 21·7° C. und unter dem Drucke 738 *mm* 18 cm^3 Stickstoff = 0·019841 *g* aus.

0·2850 *g* Substanz schieden in 21·2° C. und unter dem Drucke 733 *mm* 14·5 cm^3 Stickstoff = 0·015910 *g* aus.

0·5742 *g* Substanz schieden in 20·5° C. und unter dem Drucke 726 *mm* 21·7 cm^3 Stickstoff = 0·024109 *g* aus.

0·2209 *g* Substanz schieden in 18·5° C. und unter dem Drucke 725 *mm* 10·5 cm^3 Stickstoff = 0·011021 *g* aus.

Die obigen Zahlen führen zu Folgendem:

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$
5·58, 5·52, 4·19, 4·98% Stickstoff	4·68% Stickstoff

Obige Zahlen zeigen, dass der gebildete Körper Monoorto-tolilbenzil ist.

Aus den Mutterlaugen schieden sich Krystalle von unstetigem Schmelzpunkte. Durch erneutes Erwärmen derselben mit orto-Toluidin und mehrmaliges Umkrystallisiren wurden Krystalle vom Schmelzpunkte 85—100° C. erhalten.

Aus diesem Gemische wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 116° bis 117° C. erhalten.

0·1495 *g* dieser Substanz schieden in 21·1° C. und unter dem Drucke von 731 *mm* 7·6 cm^3 Stickstoff = 0·0083211 *g* aus.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$
5·56% N	4·68% N

Dieser Körper ist also nur isomer mit dem orto-Tolilbenzil, und identisch mit dem weiter unten beschriebenen Monoparatolilbenzil, was auch durch den Schmelzpunkt und Krystallform bestätigt wurde. Das Vorfinden von para-Tolilbenzil in den Producten der Einwirkung von orto-Toluidin auf Benzil beweist, dass das von mir gebrauchte orto-Toluidin ein wenig para-Toluidin enthielt.

3. Einwirkung von para-Toluidin auf Benzil.

para-Tolilbenzil $(C_6H_5)_2 \begin{cases} CO \\ | \\ C = NC_7H_7 \end{cases}$

Entsprechende Mengen von Benzil und para-Toluidin (1 Mol. : 2 Mol.) wurden bis 130° C. durch eine Stunde erhitzt. Das rohe Product schied bei Umkrystallisirung schöne 1 *cm* lange, gelbe Säulen, die bei 116—117° schmolzen. Zur Analyse wurden mehrmals umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Krystalle verwendet.

0·3535 *g* Substanz lieferten in 21·5° C. und bei 737 *mm* Druck 16·2 cm^3 Stickstoff = 0·01785 *g*.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO$
5·05% N	4·68% N

Der analysirte Körper ist daher Mono-paratolilbenzil.

Reactionen des Paratolilbenzils.

Verdünnte oder concentrirte Salpetersäure wirken auf diesen Körper in der Kälte gar nicht ein. Dagegen wird er von concentrirter und siedender Säure glatt in Benzil und para-Toluidin nach der Gleichung gespalten:

$$C_{21}H_{17}NO + H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_9N.$$

Kalte und verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf denselben. Mit kalter concentrirter Säure begossen, löst sich das Paratolilbenzil in der letzteren auf und liefert eine smaragdgrüne Lösung.

Nach 12 Stunden übergeht die grüne Farbe in eine dunkelblaue und nach Hinzufügung von kaltem Wasser fällt ein sehr schöner dunkelblauer Niederschlag, welcher in allen gewöhlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Para-ditolilbenzil $(C_6H_5)_2\begin{cases} C=N \\ | \\ C=N \end{cases}(C_7H_7)_2$

Aus den Mutterlaugen des obigen Körpers schied sich in kleiner Menge ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, vom Schmelzpunkte 161° C.

Dieser Körper ist leichter löslich in Alkohol als das Monoparatolilbenzil und krystallisirt aus demselben in triklinen Tafeln ähnlich dem Anilbenzil.

0·1556 *g* Substanz lieferten in 24° C. und unter dem Drucke von 740 *mm* 10·5 cm^3 Stickstoff = 0·114730 *g*.

0·2539 *g* Substanz lieferten in 21·5° C. und unter dem Drucke von 732 *mm* 18 cm^3 Stickstoff = 0·019695 *g*.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$
7·37% und 7·75% N	7·21% N

Der analysirte Körper ist daher Para-ditolylbenzil.

4. Einwirkung von α-Naphtylamin auf Benzil.

1 Mol. Benzil wurde mit 2 Mol. α-Naphtylamins bis 160° durch etwa 4 Stunden erhitzt. Die Lösung, welche anfangs roth war, wurde zu Ende schwarz, was der leichten Oxydirung des α-Naphtylamins an der Luft bei solcher Temperatur zugeschrieben werden muss. Der mit kaltem Alkohol versetzte Inhalt des Kolbens schied auch binnen 24 Stunden keine Krystalle aus. Erst nach Hinzufügung von Äther verwandelte sich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei von brauner Farbe. Mittelst siedenden Alkohols wurde der braune Körper in einen löslichen und unlöslichen Theil getrennt.

a) Der lösliche Theil.

Mono-α-naphtylbenzil $(C_6H_5)_2\begin{cases} CO \\ | \\ C=N(C_{10}H_7) \end{cases}$

Die Lösung schied nach einiger Zeit kurze und dicke, stark lichtbrechende Krystalle, die jedoch durch die anhaftende Mutter-

lauge schmutzigbraun gefärbt waren. Die Krystalle wurden in Alkohol neuerlich gelöst und mit Knochenkohle entfärbt; auf diese Weise erhielt ich prachtvolle, goldgelbe glänzende Nadeln von 138—139° Schmelzpunkt.

Dieselben erschienen als schwer in Ligroin und Alkohol, leichter in Äther und sehr leicht in kaltem Benzol löslich. Aus Äther wurden sehr schöne, dicke und grosse Rhomben erhalten.

0·4802 *g* Substanz lieferten in 20·5° C. und unter dem Drucke 728 *mm* 19·5 cm^3 Stickstoff = 0·021326 *g*.

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{17}NO$
4·43% N	4·18% N

b) Der unlösliche Theil.

Di-α-naphtylbenzil $(C_6H_5)_2 \begin{matrix} C=N \\ | \\ C=N \end{matrix} (C_{10}H_7)_2$

Der auf dem Filter gebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in einem Gemische von Benzol und Benzin (von 60—90° Siedepunkt) gelöst; aus dieser Lösung schossen bald sehr schöne Nadeln von dunkelgelber Farbe an. Sie sind weder in kaltem noch in heissem Alkohol löslich, schwer in Äther und Ligroin und sehr leicht in Benzol. Der Schmelzpunkt wurde bei 218—219° C. gefunden.

0·2262 *g* Substanz schieden in 22·9° C. und unter dem Drucke 728 *mm* 13·5 cm^3 Stickstoff = 0·014585 *g* aus.

Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{24}N_2$
6·44% N	6·09% N

Der analysirte Körper ist also Di-α-naphtylbenzil.

5. Einwirkung von orto-Toluidin auf Benzoïn.

Orto-tolilbenzoïn $(C_6H_5)_2 \begin{cases} CHOH \\ | \\ C = NC_7H_7 \end{cases}$

Ortotoluidin und Benzoïn lassen sich sehr leicht zu einem Condensationsproducte verbinden und ich lasse die Darstellung derselben nur deswegen folgen, weil Voigt in seiner Abhandlung bemerkt, dass es ihm aus diesen Körpern ein Condensationsproduct darzustellen, nicht gelungen ist.

Gleiche Mengen von orto-Toluidin und Benzoin wurden bis 150° C. etwa dreiviertel Stunden erhitzt. Das Wasser begann sich bei 80° abzuscheiden. Dabei ist bemerkenswerth das allmählige Hellerwerden der Reactionsflüssigkeit, welche zu Ende der Reaction blassgelb wurde. Das Einwirkungsproduct wurde nach dem Erkalten mit ein wenig kaltem Alkohol geschüttelt und auf einen Glasteller ausgeleert, welcher in kurzer Zeit sich mit sehr schönen kanariengelben Krystallen füllte. Dieser Körper ist schwer in Alkohol, leicht in Äther löslich, und krystallisirt aus dem ersteren in sehr feinen, dünnen, seidenartigen Nadeln von heller Citronenfarbe.

Die Krystalle schmolzen bei 141° C.

0·2794 *g* Substanz schieden in 21·8° C. und unter dem Drucke von 724 *mm* 13·2 cm^3 Stickstoff = 0·014260 *g* aus.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{19}NO$
4·96% N	4·65% N

Der analysirte Körper ist also orto-Tolilbenzoïn.

Aus Obigem folgt:

1. Die primären aromatischen Amine wirken schon in verhältnissmässig niedriger Temperatur auf Benzil ein; dabei entstehen zweierlei Condensationsproducte: ein- und zweimal mittelst Gruppe R — N < substituirte Benzile. Obwohl das Dinailbenzil und Orto-di-tolilbenzil in obigen Bedingungen wie auch

durch Voigt nicht erhalten werden konnten, so habe ich schon oben bewiesen, dass para-Toluidin und α-Naphtylamin solche zweimal substituirte Benzile geben.

2. Diese Condensationsproducte scheinen Körper von indifferenter Natur zu sein, indem sie mit verdünnten Säuren keine Salze bilden und von den concentrirten in Amin und Benzil zersetzt werden.

Schliesslich erlaube ich mir an dieser Stelle Seiner Hochwohlgeboren dem Herrn Professor Dr. Bronislaus Radziszewski für seinen mir im Laufe dieser Arbeit gütigst ertheilten Rath meinen innigsten Dank auszudrücken.

Über die Zersetzung aminartiger Stickstoffverbindungen durch Amine

von

Docent Dr. **Br. Lachowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Angesichts der Thatsache, dass Stickstoffverbindungen, in welchen das Stickstoffatom als ein Ammoniakrest sich vorfindet, durch feste Alkalien derart zersetzt werden, dass Ammoniak abgeschieden wird, lag der Gedanke nahe, es können auch organische Basen derartige Zersetzungen bewirken, vorausgesetzt, dass sie eine stärkere Basicität als Ammoniak besitzen. Besonders versprechend scheint die Einwirkung der Amine auf aminartige Verbindungen bei höherer Temperatur zu sein, bei welcher die Basicität eines Amins gegenüber dem Ammoniak am stärksten zum Vorschein kommt.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich mich zunächst mit solchen Verbindungen befasst, in welchen eine schwächere Bindung des Stickstoffatoms im Vergleich zu der Bindung in den Aminen angenommen werden kann. Die Resultate, die ich erhalten habe, erlaube ich mir mitzutheilen.

Einwirkung der Amine auf Hydrobenzamid.

Hydrobenzamid reagirt mit den Aminen schon nach schwachem Erwärmen, wobei reichliche Mengen von Ammoniakgas ausgeschieden werden. Die Einwirkung vieler Amine beginnt schon unterhalb 50°, also um 70° niedriger, als für eine intramoleculare Umlagerung des Hydrobenzamids erforderlich ist, wesswegen seine Zersetzung nur der Einwirkung des Amins

zugeschrieben werden kann. Der Process der Zersetzung geht derart vor sich, dass beide Stickstoffatome des Hydrobenzamids in Form von Ammoniak ausgeschieden werden, wozu das betreffende Amin die nöthigen Wasserstoffatome liefert, so dass die Reaction folgendermassen formulirt werden kann:

$$(C_6H_5.CH)_3N_2 + 3NH_2.R = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH.N.R$$

oder

$$(C_6H_5.CH)_3N_2 + 6NH:R = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH:(N:R)_2.$$

Als bleibende Producte bilden sich somit die entsprechenden Benzylenderivate. Die Reaction scheint allgemein zu sein; es reagiren in derselben Weise sowohl die aromatischen Amine, wie auch die der Fettreihe. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction unterstützt und zu Ende gebracht. Weil sich keine Nebenproducte bilden und das Hydrobenzamid leicht im reinen Zustande zu erhalten ist, empfiehlt sich diese Reaction besonders zur Darstellung reiner Benzylidenabkömmlinge, zumal, wie ich mich überzeugte, nicht alle Benzylidenderivate aus Benzaldehyd dargestellt werden können.

Ausser den Aminen zersetzen auch Säureamide das Hydrobenzamid unter Ausscheidung von Ammoniak; weil aber die dazu nöthige Temperatur höher gehalten werden muss, erleidet auch seinerseits ein Theil des Hydrobenzamids die gewöhnliche Umsetzung und es bilden sich, neben einer gewissen Menge Lophins, mehr complicirte Producte.

Auf die eben beschriebene Weise habe ich einige neue Benzylidenderivate dargestellt, von denen die Einen analysirt, die Anderen mit aus Benzaldehyd erhaltenen verglichen wurden.

Anilin und Hydrobenzamid (3 : 1) bilden das von Laurent und Gerhardt dargestellte, später von Cech[1] beschriebene Benzylidenanilin, welches aus Alkohol in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt und dessen Schmelzpunkt ich bei 49° gefunden habe (Cech hat 42° angegeben). Das aus Benzaldehyd dargestellte Product besass identische Eigenschaften.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XI, 248.

m-Chloranilin, vom Siedepunkte 230°, bildet mit Hydrobenzamid ein dickflüssiges Product von schwachem aromatischen Geruche; dasselbe siedet bei 338°. Der zur Controle aus Benzaldehyd dargestellte Körper besitzt denselben Siedepunkt.

p-Bichloranilin (Cl : Cl, 1 : 4), vom Schmelzpunkt 63°, reagirt mit Hydrobenzamid ebenso leicht und bildet ein Product, welches aus Alkohol in dünnen Tafeln krystallisirt und bei 84° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung, mittelst chromsauren Bleies ausgeführt, ergab folgende Werthe:

0·3000 *g* Substanz enthielten 15·2 cm^3 Stickstoff bei $t = 24°$ und $b = 758\,mm$; es wurde demnach

	gefunden	berechnet für $C_6H_5.CH:NC_6H_3Cl_2$
N....	5·65	5·50

p-Nitranilin, vom Schmelzpunkt 146°, gibt ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 115° schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung (mit Kupferoxyd) hat ergeben:

0·2000 *g* Substanz enthielten 23 cm^3 Stickstoff bei $t = 22·2°$ und $b = 746\,mm$; es wurde demnach

	gefunden	berechnet für $C_6H_5.CH:NC_6H_4.NO_2$
N....	12·71	12·38

m-Nitranilin, vom Schmelzpunkt 110°, liefert mit Hydrobenzamid auf dem Wasserbade erwärmt ein Product, welches aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 73° schmilzt (Lazorenko hat 66° gefunden). Eine Stickstoffbestimmung (mit Kupferoxyd) hat in 0·2000 *g* Substanz 23·1 cm^3 Stickstoff bei $t = 23·6°$ und $b = 748\,mm$ erwiesen. Es wurde somit

	gefunden	berechnet für $C_6H_5.CH:NC_6H_4.NO_2$
N....	12·75	12·38

o-Toluidin liefert mit Hydrobenzamid auf dem Wasserbade erwärmt ein flüssiges Product, welches mit dem aus Benzaldehyd dargestellten als identisch gefunden wurde. Dasselbe siedet ohne Zersetzung bei 309—310° (745 *mm*).

α-Naphtylamin reagirt mit Hydrobenzamid ebenso leicht und bildet nach Ausscheidung des Ammoniaks ein festes Product, welches aus Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 73°.

Eine Stickstoffbestimmung hat in 0·2000 *g* Substanz den Gehalt von 11·8 cm^3 Stickstoff bei $t = 23·4°$ und $b = 749$ *mm* erwiesen. Es wurde somit

	gefunden	berechnet für $C_6H_5.CH:N.C_{10}H_7$
N....	6·50	6·39

β-Naphtylamin bildet unter denselben Bedingungen ein aus Alkohol in gelblichen kleinen Nadeln krystallisirendes Product, welches bei 101° schmilzt.

Piperidin liefert mit Hydrobenzamid im Verhältniss von 6 : 1 gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt das von Laun[1] aus Benzaldehyd dargestellte und bei 81° schmelzende Benzaldipiperil $C_6H_5.CH:(NC_5H_{10})_2$.

Ausser den aufgezählten reagiren mit Hydrobenzamid auch andere Amine, wie das Amylamin, Diamylamin, Benzylamin, Anisidin, Phenylhydrazin, Rosanilin — unter Ausscheidung von Ammoniak. Säureamide, wie das Valeramid, Benzamid, reagiren erst beim stärkeren Erwärmen, wobei, wie schon oben erwähnt wurde, auch Umsetzungsproducte des Hydrobenzamids erhalten werden. Weder das Amarin, noch das Lophin werden bei der Temperatur, die unter dem Drucke einer Athmosphäre erreicht werden kann, zersetzt.

Das Hydrobenzamid ist nicht der einzige Körper dieser Classe, welcher sich auf die beschriebene Weise mit Aminen umsetzt. Es scheint, dass alle analog constituirten Verbindungen

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1884, 679.

auf dieselbe Weise zersetzt werden. Das Furfuramid zersetzt sich unter der Einwirkung der Amine mit derselben Leichtigkeit. In welcher Weise die NH_2-Gruppen der Amine dazu beitragen, lässt sich nicht im Voraus bestimmen. Bekanntlich bildet das Furfurol mit den Aminen entweder Additionsproducte eines Moleküls des Furfurols zu zwei Molekülen der Base, wie z. B.

$$C_5H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{17}H_{18}N_2O_2\ ^1,$$

oder Anhydroverbindungen eines Moleküls eines primären Amins mit einem Molekül Furfurol, die aber, nach den Untersuchungen von Schiff[2], das Eigenthümliche zeigen, dass sie bei der Verbindung mit Säuren die ausgetretenen Wassermoleküle wieder aufnehmen und in die zuerst genannten übergehen. Anderseits liefern manche Aldehyde mit Basen Verbindungen, in welche zwei Moleküle einer primären Base unter Wasserelimination eintreten. Es wäre nun zu entscheiden, ob die Einwirkung der primären Amine auf Furfuramid ähnlich der des Hydrobenzamids stattfindet, oder ob die Reaction sechs Moleküle des Amins auf ein Molekül des Furfuramids erfordert. Die bisjetzigen Untersuchungen haben nur erwiesen, dass durch die Einwirkung der Amine auf Furfuramid auch solche Verbindungen erhalten werden können, welche aus Furfurol nicht dargestellt werden können.

Einwirkung von Piperidin auf Säureamide.

Wie schon oben erwähnt wurde, scheiden Säureamide die Stickstoffatome aus Hydrobenzamid in Form von Ammoniak aus. Werden aber Säureamide der Einwirkung stärkerer Basen ausgesetzt, so zersetzen sie sich selbst unter Verlust ihres Stickstoffatoms. Die Reaction scheint aber in Betreff der Einwirkung verschiedener Amine nicht mehr allgemein zu sein, wenigstens nicht bei Temperaturen, die unter gewöhnlichem Druck einer Athmosphäre angewendet werden können.

Formamid mit Piperidin im Verhältniss von 1:1 zusammengemischt, entwickelt schon bei Zimmertemperatur Ammoniak. Die Zersetzung wird mittelst Erwärmens auf dem Wasserbade beschleunigt. Wird die Ausscheidung des Ammoniaks nicht mehr

---

[1] Stenhouse, Ann. **156**, 199, 203.

[2] Ann. **201**, 355. Ber. d. d. chem. Gesellsch. XIX, 847.

wahrgenommen, was nach 5—6 Stunden geschieht und wird die bleibende dicke Flüssigkeit destillirt, so geht die ganze Menge derselben bei 217—220° über. Diese durch nochmaliges Überdestilliren von dem Rest des Ammoniaks befreit, siedet constant bei 221·6° (corr.) unter 745 *mm* Druck und stellt ein farbloses dickes Öl von schwachem aromatischen Geruch vor. Das specifische Gewicht beträgt: $s/4° = 1·0193$ bei 23°.

Eine Stickstoffbestimmung erwies in 0·2207 *g* Substanz den Gehalt von 25·6 cm^3 Stickstoff bei $t = 22·0°$ und $b = 745$ *mm*. Es wurde demnach

	gefunden	berechnet für $C_5H_{10}N.COH$
N....	12·80	12·38

Die Zersetzung des Formamids ist somit in der Weise vor sich gegangen, dass die NH_2-Gruppe unter gleichzeitiger Mitnahme des Wasserstoffatoms der NH-Gruppe des Piperidins als Ammoniak abgespalten wurde, wodurch das von Wallach und Lehmann[1] aus Piperidylcarbaminsäure dargestellte Formpiperid gebildet wurde.

Das Formpiperid löst sich in allen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss auf. Es können Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Anilin, Ligroin als Lösungsmittel dienen. In Nitrobenzol löst es sich mit violett-rother Farbe, die nach einigen Minuten verschwindet. Dieselbe Eigenschaft besitzt noch in höherem Grade das Piperidin. Das Formpiperid liefert mit einigen organischen Chloriden, wie Phosgen, Benzalchlorid krystallinische Verbindungen. Mit Alkalien kann es ohne Zersetzung erwärmt werden. Concentrirte Säuren zersetzen es unter Ausscheidung von Piperidin und Ameisensäure.

Höhere Säureamide, wie Acetamid, Valeramid zersetzen sich unter Einwirkung des Piperidins und bei dessen Siedetemperatur nur sehr schwer und langsam. Die Ausscheidung des Ammoniaks kann immerhin constatirt werden.

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XX, 106, R.

Über eine neue Synthese und die wahrscheinliche Constitution des Ammelins $C_3 H_5 N_5 O$

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1888.)

Wir beabsichtigten, durch Einwirkung von Säureamiden auf Dicyandiamid Biguanide darzustellen, in welchen Wasserstoff durch Säureradikale ersetzt wäre; dieses Ziel erreichten wir nicht, trotzdem wir unsere Versuche in der mannigfachsten Weise abänderten. Dafür erhielten wir unlösliche Körper, deren Untersuchung uns lohnend erschien. Wir untersuchten zunächst jenes Product, das nach Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid resultirte.

Erhitzt man Harnstoff mit Dicyandiamid, so schmilzt der erstere (bei 132°) und löst bei etwa 150° fast alles Dicyandiamid auf; bei 155° wird die klare Schmelze trüb und zugleich beginnt Ammoniak aus der breiigen Masse zu entweichen.

Bei ungefähr 170° kennzeichnet die sehr lebhafte Ammoniakentwicklung einen stürmischen Verlauf der Reaction, worauf sich endlich bei etwa 180° das Ganze beruhigt und der Process der Hauptsache nach als beendet angesehen werden kann.

Wird die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen, so hinterbleibt ein unlöslicher weisser Rückstand; das Filtrat davon zeigt mit Kupfervitriol und Natronlauge die Biuretreaction; Harnstoff gibt ja beim Erhitzen auf 150 bis 170° Biuret neben Ammoniak, Cyanursäure etc.

Der nach dem Auskochen mit Wasser bleibende Rückstand war in Ätzalkalien löslich, ebenso in Mineralsäuren, Essigsäure bewirkte jedoch in der alkalischen Lösung eine Fällung. Dies

Verhalten gab uns einen Fingerzeig zu einer vorläufigen Reinigung des Productes. Der durch Auflösen in Natronlauge und Fällung mit Essigsäure gereinigte Körper gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd zur empirischen Formel $C_3 H_5 N_5 O$ führten; ausserdem zeigte er folgende Eigenschaften:

1. Unter dem Mikroskop liess das feine, weisse Pulver Nadeln erkennen, die manchmal baumförmig verzweigt, manchmal hingegen in kugeligen Gruppen angeordnet waren.

2. In kaltem Wasser war die Substanz ganz, in heissem Wasser fast ganz unlöslich; in Kalilauge findet, besonders beim Erwärmen, leicht Lösung statt; die alkalische Lösung wird durch Essigsäure, ebenso durch Ammonsalze gefällt. In warmer Sodalösung löst sich der Körper ebenfalls auf und fällt aus dieser Lösung beim Erkalten wieder heraus. In Mineralsäuren löst sich die Verbindung auf, in Essigsäure nicht.

3. Beim Erhitzen für sich entweicht Ammoniak; ein hellgelber Körper (Mellon) bleibt dabei als Rückstand zurück.

4. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure bildet sich Ammoniak und Cyanursäure; die eine Hälfte des Productes gab nämlich nach der Reaction beim Erwärmen mit Lauge Ammoniak, der andere Theil hingegen nach dem Auflösen in verdünntem Ammoniak und Erwärmen mit einer verdünnten ammoniakalischen Kupfervitriollösung den charakteristischen, amethystfarbenen Niederschlag.

Aus diesem Verhalten, sowie aus der obenangeführten beiläufigen Zusammensetzung, liess sich annehmen, dass die in Rede stehende Verbindung Ammelin $C_3 H_5 N_5 O$ sei.

Zur Analyse wurde der auf die oben angeführte Weise dargestellte Körper noch durch Umkrystallisiren aus warmer Sodalösung wiederholt gereinigt. Es muss hervorgehoben werden, dass die vollständige Reinigung schwer gelingt, weil sich neben dem Ammelin noch andere schwer lösliche Körper, wie: Cyanursäure, Melamin, Melanurensäure aus dem Harnstoff oder dem Dicyandiamid beim Erhitzen bilden, von denen sehr geringe Mengen die Procentzahlen erheblich ändern können.

Die so gereinigte, von verschiedenen Darstellungen herrührende Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0·3598 *g* der bei 120° getrockneten Substanz lieferten 0·3674 *g* CO_2 und 0·1263 *g* H_2O, entsprechend 27·85% C und 3·90% H.

2. 0·1450 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 738·2 *mm* Barometerstand 71·4 cm^3=55·60% N.[1]

3. 0·2605 *g* der Verbindung gaben 0·2676 *g* CO_2 und 0·093 *g* H_2O, das sind 27·98% C und 3·97% H.

4. 0·1555 *g* Substanz gaben bei 20·5° C. und 733·0 *mm* Druck 76·0 cm^3=55·07% N.

Für $C_3H_5N_5O$ im Mittel

	Gefunden	Berechnet
C	27·92%	28·35 %
H	3·94	3·94
N	55·34	55·12

Um die Identität unserer Verbindung mit dem Ammelin weiter festzustellen, verwandelten wir sie in das salzsaure Salz, welches die von P. Klason[2] angegebenen Eigenschaften zeigte.

1. 0·1464 *g* des Salzes gaben bei 23·5° C. und 726 *mm* Barometerstand 57·2 cm^3=43·17% N.

2. 0·361 *g* der trockenen Verbindung gaben 0·0075 *g* Ag und 0·305 *g* Ag Cl, zusammen entsprechend 21·58% Cl.

Für salzsaures Ammelin $C_3H_5N_5O.HCl$

	Berechnet	Gefunden
N	42·81%	43·17%
Cl	21·71	21·58

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden je 1·5 *g* Dicyandiamid mit 1·08 *g* Harnstoff, das ist die je einem Molekül entsprechende Menge geschmolzen; die Ausbeuten betrugen 1·2 bis 1·57 *g*; im letzten Falle wurde das Schmelzen durch $2^1/_2$ Stunden bei 170 bis 180° C. fortgesetzt, während in den früheren Fällen der Process früher unterbrochen und bei niederer Temperatur durchgeführt wurde. Die Ausbeute scheint somit mit der Dauer der Schmelzung und mit der Höhe der Temperatur zu steigen.

---

[1] Der Stickstoff wurde in allen Fällen nach Dumas' Methode bestimmt und im Zulkowsky'schen Apparat gemessen.

[2] Journ. f. prakt. Chem. [2] Bd. 33, S. 296.

Nimmt man an, dass die Reaction nach dem weiter unten angeführten Processe stattfindet, so beträgt die höchste erzielte Ausbeute etwa 70% von der berechneten.

Bei der Reaction entweicht Ammoniak. Um beiläufig zu bestimmen, ob es als wesentliches Nebenproduct oder nur in minimaler Menge in Folge von secundär auftretenden Processen (Biuret- und Cyanursäure-Bildung) auftritt, wurde es unter Ausseracht lassung von Massregeln, die ein quantitatives Auffangen des Gases ermöglichen, von Salzsäure absorbiren gelassen, aus welcher es mit Platinchlorid gefällt ward. Es wurden so 0·62 *g* Platin erhalten, entsprechend 0·1065 *g* Ammoniak; auf Grund der unten angeführten Reactionsgleichung sollten allerdings 0·2 *g* Ammoniak entstehen; wenn jedoch erwogen wird, dass sich ausser dem Hauptprocesse noch secundäre Nebenprocesse abspielten und ferner, dass die Bestimmung des Ammoniaks in ziemlich roher Weise ausgeführt wurde, so kann doch die gefundene Zahl als Beleg dafür dienen, dass sich Ammoniak in der der aufgestellten Gleichung entsprechenden Menge entwickelte.

Darnach wäre nun die Reactionsgleichung folgend zu formuliren:

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2 H_4 N_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{C H_4 N_2 O} = \underset{\text{Ammelin}}{C_3 H_5 N_5 O} + N H_3$$

Wir vermutheten, dass die beim Schmelzen des Harnstoffes entstehende Cyanursäure von dem Dicyandiamid veranlasst wird, sich in Cyansäure CONH umzuwandeln, und dass sich dann diese mit dem Dicyandiamid zu Ammelin verbindet. Ist diese Voraussetzung richtig, so müsste auch Ammelin aus Dicyandiamid und Cyansäure, respective Cyanursäure zu erhalten sein.

Wir erhitzten daher Dicyandiamid (3 Moleküle) mit Cyanursäure (1 Molekül) gerade wie früher beschrieben wurde. Bei etwa 205° C. schmolz das Dicyandiamid, worauf das Ganze wieder fest wurde; Ammoniak entwich in so geringer Menge, dass sein Auftreten wohl in keinem Zusammenhange mit dem Hauptprocesse stand. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, und der gelbgefärbte Rückstand durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure, darauf durch öfteres Umkrystallisiren aus warmer Sodalösung gereinigt.

Es muss hier bemerkt werden, dass dieses Product noch viel schwerer zu reinigen ist als das aus Dicyandiamid und Harnstoff erhaltene; hartnäckig zeigt es einen gelblichen Stich, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen zwar annähernd mit den für das Ammelin berechneten Werthen überein, doch kommen z. B. beim Stickstoff Differenzen von mehr als 1% vor, wenn die Verbindung nicht auf das sorgfältigste gereinigt wurde. Die Eigenschaften waren aber übereinstimmend mit jenen des aus Dicyandiamid und Harnstoff erhaltenen Ammelins; zum Überflusse wurden noch beide Verbindungen mit aus Melam dargestellten Ammelin verglichen und damit — wenn sie völlig rein waren — gleich befunden.

Die Bildungsgleichung für das Ammelin aus Cyanursäure und Dicyandiamid lässt sich leicht aufstellen, wenn erwogen wird, dass die Cyanursäure in der Hitze, hier vielleicht noch leichter unter dem Einflusse des schmelzenden Dicyandiamids, in Cyansäure zerfällt; da bei unserer Reaction fast kein Ammoniak entwich, so muss man eine Addition der Cyansäure zum Dicyandiamid annehmen:

$$C_2\,H_4\,N_4 + CNOH = C_3\,H_5\,N_5\,O$$

Nach dieser Gleichung sollten aus 1 *g* Dicyandiamid 1·5 *g* Ammelin erhalten werden, während wir thatsächlich etwa 1 *g* darstellten; das entspricht einer Ausbeute von beiläufig 67%.

Unsere beiden Synthesen des Ammelins laufen also auf eine Addition von Cyansäure mit Dicyandiamid hinaus; denn bei der Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid zerfiel ja der Harnstoff in Ammoniak und Cyansäure, welche sich sonst zu Cyanursäure polymerisirt, hier aber gleich in statu nascendi mit dem Amid sich verbinden konnte.

Die Bildung des Ammelins aus Dicyandiamid und Harnstoff liesse sich durch folgende Structurformeln zum Ausdruck bringen:

$$N{\equiv}C{-}NH{-}C\overset{{=}NH}{\underset{{-}NH_2}{}} + CO\overset{{=}NH_2}{\underset{{-}NH_2}{}} = NH_3 + N{\equiv}C{-}NH{-}C\overset{{=}NH}{\underset{{-}NH{-}CO{-}NH_2}{}}.$$

Diese Verbindung wäre eine Carbaminsäure, in welcher die Hydroxylgruppe durch den einwerthigen Rest des Dicyandiamids $(C_2\,H_3\,N_4)'$ ersetzt ist, oder ein Dicyandiamid, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radikal Carbamin $(CO{-}NH_2)'$ vertreten erscheint, also ein Carbamindicyandiamid.

Diese Structurformel lässt sich zwar auch aus unserer zweiten Darstellungsmethode ableiten, denn:

$$N\equiv C-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}+CO.NH=N\equiv C-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH-CO.NH_2\end{matrix}.$$

Es lässt sich aber auch annehmen, dass die Addition der Cyansäure zum Dicyandiamid in derselben Weise erfolgt, wie die Addition von Ammoniak und Dicyandiamid zu Biguanid[1]:

$$N\equiv C-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}+NH_3=NH_2-C\begin{matrix}=NH\\-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}\end{matrix}$$

Biguanid

$$N\equiv C-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}+CO.NH=CO=N-C\begin{matrix}=NH\\-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}\end{matrix}$$

Carbonylbiguanid, d. i. Ammelin.

Es bleibt zu überlegen, welche von diesen zwei Formeln die wahrscheinlichere ist.

Würde das Ammelin ein Carbonylbiguanid sein, so sollte es, wie es bei den übrigen Biguaniden der Fall ist, mit Kupfer-, Kobaltsalzen etc. und Natronlauge gefärbte Metallverbindungen geben; es ist uns nicht gelungen, solche Metallderivate des Ammelins darzustellen, weshalb wir uns nicht veranlasst sehen, dem Ammelin die angeführte Biguanidformel zu geben, und zwar umsoweniger, als die Biguanide sehr kräftige Basen sind, was beim Ammelin keineswegs der Fall ist, da seine Salze schon durch Wasser theilweise wieder zersetzt werden.

Wir sind daher geneigt, das Ammelin als ein Carbamindicyandiamid $N\equiv C-NH-C\begin{matrix}=NH\\-NH-CO-NH_2\end{matrix}$ hinzustellen; damit würde auch der schwach basische Charakter der Verbindung leicht in Einklang zu bringen sein. Den völligen Beweis für diese Annahme sind wir vorläufig nicht in der Lage zu erbringen, wir hoffen ihn aber nachzutragen.

Würde unsere Annahme richtig sein, so sollte die Carbamingruppe $(CO-NH_2)'$ des Ammelins bei geeigneter Behandlung, etwa durch Einschliessen desselben mit Wasser im Rohr, in die Carboxylgruppe übergehen, oder aber durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen. Beim Erhitzen auf 135 bis 140° C. hatte sich zwar etwas Ammoniak gebildet, aber in so

[1] Herth, diese Ber. I. 88.

geringer Menge, dass wir den Versuch nochmals anstellen müssen. Dagegen ist schon von früher her bekannt [1], dass sich Ammelin beim Erwärmen mit Vitriolöl in Ammoniak und Melanurensäure $C_3 H_4 N_4 O_2$ spaltet. Die Melanurensäure entsteht somit aus Ammelin durch Wasseraufnahme und gleichzeitigen Austritt von Ammoniak

$$C_3 H_5 N_5 O + H_2 O = C_3 H_4 N_4 O_2 + NH_3$$

also ganz so, wie wir uns die Bildung einer Carbonsäure aus dem Ammelin vorstellen. Dazu kommt noch folgender Umstand: Bamberger [2] stellte eine „Dicyandiamidcarbonsäure" durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Wasser dar; er führt aus, dass dabei das Dicyandiamid in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, und dass sich dann diese beiden Componenten mit dem Dicyandiamid verbinden:

$$N{\equiv}C{-}NH{-}C\overset{=NH}{\underset{-NH_2}{}} + CO_2 + NH_3 = N{\equiv}C{-}NH{-}C\overset{=NH}{\underset{-NH{-}COO.NH_4}{}}.$$

Es würde darnach thatsächlich die Melanurensäure eine Dicyandiamidcarbonsäure sein; erst als Bamberger [3] die Identität seiner Verbindung mit der Melanurensäure erkannte, liess er seine ursprüngliche — wie wir vermuthen sehr richtige Bezeichnung — fallen. Wir halten somit für sehr wahrscheinlich und hoffen noch den weiteren Beweis hiefür zu erbringen, dass das Ammelin ein Carbamindicyandiamid ist und zugleich ein Amid der Melanurensäure, welche darnach eine Dicyandiamidcarbonsäure wäre. Diese Auffassung kommt übrigens auch in den Formeln, welche A. W. Hofmann [4] in seinem lehrreichen Aufsatz für das Ammelin und die Melanurensäure aufstellte, zum Ausdruck, nur ging Hofmann dabei nicht vom Dicyandiamid, sondern von der Cyanursäure aus.

---

[1] Beilsteins Handbuch, II. Aufl., S. 1141.

[2] Berl. Ber. Bd. 16, S. 1074.

[3] Berl. Ber. Bd. 16, S. 1703.

[4] Berl. Ber. Bd. 18, S. 3217.

Über Oxycamphoronsäuren

von

J. Kachler und **F. V. Spitzer**.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1888.)

Der Eine von uns hat seinerzeit[1] nachgewiesen, dass die Camphoronsäure beim Erhitzen mit Brom in geschlossenen Röhren und darauffolgender Behandlung mit Wasser in eine schön krystallisirende, sauerstoffreichere Verbindung, die Oxycamphoronsäure, umgewandelt wird. Die Krystallform dieser Verbindung wurde von Herrn Prof. Ditscheiner[2] bestimmt und später, als nach wiederholten Darstellungen grössere Mengen der Substanz zur Verfügung standen, von Herrn Hofrath v. Zepharovich[3] nochmals untersucht, wobei er die Beobachtung machte, dass die Oxycamphoronsäure in zwei Formen krystallisire und demnach dimorph sei.

In unserer Abhandlung über Camphoronsäure[4] haben wir auch mitgetheilt, dass aus dieser durch andauernde Einwirkung von Königswasser hauptsächlich zwei isomere Verbindungen gebildet werden, wovon eine derselben durch ihren Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten, als die obengenannte Oxycamphoronsäure erkannt wurde, während die andere gleich zusammengesetzte Säure einen wesentlich höheren Schmelzpunkt zeigte. Die Krystallformen der beiden Isomeren wurden vollkommen übereinstimmend gefunden mit jenen zwei Modificationen

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXIV, S. 125; Annal. d. Ch. u. Ph. CLIX, S. 281.

[2] Ibid.

[3] Zepharovich, Die Krystallformen einiger Campherderivate. Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXIII. I. Abth. Jännerheft.

[4] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XC. S. 141.

welche an der schon früher beschriebenen, aus Camphoronsäure und Brom erhaltenen Oxycamphoronsäure beobachtet wurden.

Es ergab sich auch bei näherer Untersuchung, dass die beiden aus Camphoronsäure durch Erhitzen mit Brom erhaltenen Säuren bei gleicher Zusammensetzung einen verschiedenen Schmelzpunkt und auch verschiedene chemische Eigenschaften zeigten; es entsteht somit bei dieser Reaction nicht eine dimorphe Substanz, sondern es werden zwei isomere Verbindungen, der Zusammensetzung der Oxycamphoronsäure entsprechend, gebildet.

Da dieselben in ihren Löslichkeitsverhältnissen sich nicht genügend unterscheiden, um sie durch fractionirte Krystallisation von einander vollständig zu trennen, so musste in den Eigenschaften ihrer Salze, das dazu geeignete Mittel gesucht werden.

Nach vielen in dieser Richtung angestellten Versuchen haben wir gefunden, dass durch Behandlung einer wässerigen Lösung der isomeren Säuren mit Ätzbaryt eine Trennung erzielt werden kann. Wir wollen in Folgendem das von uns angewendete Verfahren, zur Darstellung und Isolirung dieser zwei isomeren Verbindungen, welche wir als α-Oxycamphoronsäure und β-Oxycamphoronsäure bezeichnen, anführen und deren nähere Untersuchung beschreiben.

Je 25 *g* lufttrockener Camphoronsäure wurden mit 20 *g* Brom (gleichen Molekülen entsprechen 18·4 *g* Brom) in zugeschmolzenen Röhren so lange auf 160 bis 165° C. erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Nach dem Abkühlen wurden die Röhren mit der nöthigen Vorsicht geöffnet und das ursprünglich dunkelbraune, zähe Reactionsproduct, welches meist zu einem lockeren Schaume aufgetrieben, oder auch manchmal in eine krystallinische Masse verwandelt ist, mit heissem Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbade unter öfterem Erneuern des verdampften Wassers, die vorhandene Bromwasserstoffsäure so viel als möglich entfernt. Nach einiger Zeit erstarrt der Abdampfungsrückstand zu einer gelbroth gefärbten, strahligen Krystallmasse, die verrieben und durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wird. Diese liefert nach weiterem, öfterem Abdampfen mit Wasser noch etwas der krystallinischen Substanz, schliesslich

bleibt ein braunrother Syrup zurück, der neben viel Bromwasserstoffsäure auch noch geringe Mengen unveränderter Camphoronsäure enthält. Aus 100*g* Camphoronsäure kann man auf diese Weise etwa 70*g* krystallinischen Gemenges der beiden Oxycamphoronsäuren erhalten. Zweckmässig ist es, das gefärbte Rohproduct aus wenig heissem Wasser umzukrystallisiren, wodurch es so ziemlich farblos und frei von Bromwasserstoffsäure erhalten werden kann.

Zur Trennung der isomeren Säuren, löst man das so erhaltene Reactionsproduct in nicht sehr viel warmem Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit kaltgesättigtem Barytwasser, bis die Lösung nur noch schwach sauer ist und dann mit soviel Ammoniak, bis selbe deutlich alkalisch reagirt. Das Gemisch bleibt zunächt klar und erst nach längerem Stehen, rascher durch andauerndes Schütteln, scheidet sich in Form von weissen, glänzenden Blättchen das zweibasische Baryumsalz der α-Oxycamphoronsäure ab, während eine gleich zusammengesetzte Baryumverbindung der β-Oxycamphoronsäure in Lösung bleibt.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und mit so viel verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme digerirt, bis dieselbe im Filtrate von schwefelsaurem Baryt eben nachweisbar ist. Letzteres wird auf dem Wasserbade ziemlich weit abgedampft und der zurückbleibende, dünne Syrup längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei sich allmälig die α-Oxycamphoronsäure in schönen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen ausscheidet. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man aus wenig Wasser mehrmals um.

Das Filtrat vom unlöslichen Barytsalz der α-Oxycamphoronsäure enthält, wie bereits erwähnt, die zweite isomere Verbindung. Es wird durch Kochen von Ammoniak befreit, wobei ein Theil der β-Oxycamphoronsäure als unlösliches dreibasisches Baryumsalz abgeschieden wird; man erwärmt das Ganze mit der zur vollständigen Fällung von Baryt nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Schon während des Abkühlens entstehen farblose, schön ausgebildete Krystalle der weniger leicht löslichen β-Oxycam-

phoronsäure, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden können.

Es ist zweckmässig, die Trennung der Säuren mit Ätzbaryt so auszuführen, dass man nach etwa einstündigem Schütteln mit Ätzbarytlösung rasch filtrirt, da bei längerem Stehen dem ausgeschiedenen Baryumsalz der α-Oxycamphoronsäure sich leicht etwas von dem unlöslichen dreibasischen Salze der β-Oxycamphoronsäure beimengen kann.

α-Oxycamphoronsäure.

Die α-Oxycamphoronsäure bildet farblose, glasglänzende Tafeln oder flache Prismen, die meist vollständig ausgebildete Individuen bilden und leicht bis zu einer bedeutenden Grösse gezogen werden können. Es ist dies diejenige der beiden isomeren Verbindungen, welche in der früher angeführten Abhandlung als Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6+H_2O$ beschrieben wurde. Nach den Untersuchungen des Herrn Hofrathes v. Zepharovich,[1] kommt dieser Verbindung, welche er als Oxycamphoronsäure „Erste Form" bezeichnet hat, folgendes krystallographische Verhalten zu:

Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0{\cdot}7471 : 1 : 0{\cdot}4904$$
$$ac\,(\gamma) = 86^\circ\ 50'.$$

Die beobachteten Flächen sind:

c (001),	a (100),	b (010),	s (205),	r ($\bar{1}01$),	π (120).
oP	$\infty P\infty$	$\infty P\infty$	$-{}^2/_5P\infty$	$P\infty$	$\infty P2$.

Die krystallisirte Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_9H_{14}O_7$.

I. 0·3636 *g* lufttrockener Substanz ergaben bei der Verbrennungsanalyse 0·6147 *g* CO_2 und 0·1957 *g* H_2O.

II. 0·2780 *g* kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4696 *g* CO_2 und 0·1502 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_7$
	I	II	
C	46·11	46·07	46·15%
H	5·98	6·00	5·98%

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 73, Jännerheft.

Die krystallisirte α-Oxycamphoronsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwerer löslich. Im gepulverten Zustande im Capillarröhrchen erhitzt, backt sie gegen 100° C. unter Abspaltung von Wasser zusammen, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt bei 209 bis 210° C. (216·5° C. corr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Die Krystalle bleiben an der Luft ziemlich unverändert, nach längerer Zeit werden sie jedoch etwas matt; über Schwefelsäure, rascher im luftverdünnten Raume oder beim Erhitzen auf 100° C. verlieren dieselben ein Molekül Wasser, wobei sie trüb und undurchsichtig werden und die Anhydro-α-Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$[1] entsteht.

I. 0·9578 *g* krystallisirte, lufttrockene Säure gaben, nachdem sie 24 Stunden auf 90° C. und 5 Stunden auf 100° C. erhitzt wurden, 0·0742 *g* H_2O ab.

II. 0·3729 *g* krystallisirte, lufttrockene Substanz verloren nach vier Stunden bei 100° C. 0·0288 *g* H_2O und nach weiterem vierstündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur, erfolgte keine Gewichtsabnahme.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_7$
	I	II	
H_2O	7·74	7·72%	7·69%

III. 0·2783 *g* (nach zweitägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure) ergaben 0·5098 *g* CO_2 und 0·1447 *g* H_2O.

IV. 0·3109 *g* bei 120° C. getrockneter Substanz gaben 0·5709 *g* CO_2 und 0·1600 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_6$
	III	IV	
C	49·96	50·08	50·00%
H	5·77	5·71	5·56%

Dieses erste Anhydrid der α-Oxycamphoronsäure gibt bei höherer Temperatur noch Wasser ab; wird dasselbe in einer kleinen Retorte längere Zeit über seinem Schmelzpunkt erhitzt, so bemerkt man nebst abgespaltenem Wasser geringe Mengen

[1] Wir sind vor der Hand der Ansicht, dass den Oxycamphoronsäuren die Formel $C_9H_{14}O_7$ und nicht $C_9H_{12}O_6+H_2O$ zukomme.

einer farblosen, eigenthümlich riechenden Flüssigkeit, wobei sich der Retorteninhalt dunkler färbt und gegen 300° C. zu sieden beginnt. Es destillirt eine dickflüssige, gelblich gefärbte Substanz, die im Retortenhalse erstarrt, während eine schwarze, theerige Masse zurückbleibt. Das feste, krystallinische Product ist mit einer gelblichen, harzigen Masse durchtränkt, von welcher es befreit werden kann, wenn man es im zerriebenen Zustande mit absolutem Äther digerirt; es hinterbleibt ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol leicht, dagegen in Äther schwer löslich ist. Dieses schmilzt bei 135 bis 137° C. und ist ein um zwei Moleküle Wasser ärmeres Derivat der α-Oxycamphoronsäure.

0·2651 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·5229 *g* CO_2 und 0·1230 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_5$
C . . 53·79	54·54%
H . . 5·15	5·05%

Derselbe Körper, nur leichter rein, wird erhalten, wenn man die α-Oxycamphoronsäure mit einem grösseren Überschusse von Acetylchlorid so lange am Rückflusskühler kocht, bis nach dem Erkalten nichts mehr auskrystallisirt. Man destillirt auf dem Wasserbade ab und vermischt den Rückstand mit absolutem Äther, wobei sich farblose, nadelförmige Krystalle (Schmelzpunkt 137° C.), der obigen Verbindung ausscheiden.

0·2834 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5648 *g* CO_2 und 0·1304 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_5$
C . . 54·35	54·54%
H . . 5·11	5·05%

Diese Verbindung und auch das erste Anhydrid $C_9H_{12}O_6$ geben beim Lösen im Wasser und darauffolgendem Abdampfen Krystalle der ursprünglichen α-Oxycamphoronsäure. Letztere ist schon bei einer Temperatur wenig über 100° C. merklich flüchtig und destillirt, wie gezeigt, unter theilweiser Zersetzung als Anhydrid $C_9H_{10}O_5$, dem ein harziger Körper beigemengt ist, welcher den wässerigen Lösungen des rohen Destillationsproductes die Eigenschaft verleiht, schön blauviolett zu fluoresciren.

Die α-Oxycamphoronsäure verhält sich Basen gegenüber wie eine zweibasische Säure, bildet also saure und neutrale Salze. Die meisten derselben sind in Wasser leicht löslich; selbst in der Hitze unlöslich ist eigentlich nur das Baryumsalz, welches entsteht, wenn eine wässerige Lösung der Säure oder deren Salze mit einem Überschuss von Ätzbaryt behandelt werden. Wir haben bereits angegeben, dass durch dieses Verhalten die Trennung der beiden isomeren Oxycamphoronsäuren erzielt werden kann. Alle Salze haben die Eigenthümlichkeit, sehr leicht, namentlich bei höherer Temperatur, Wasser abzugeben.

Saures Kaliumsalz $C_9H_{13}KO_7$. Es entsteht, wenn man eine Lösung der Säure in zwei Theile theilt, eine Hälfte mit Kaliumcarbonat neutralisirt, die andere Hälfte hinzufügt und dann die sauer reagirende Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt; erst aus der sehr concentrirten Lösung bildet sich ein Haufwerk dicker Nadeln, die von der Mutterlauge abgesaugt werden.

0·3360 *g* lufttrockener Substanz lieferten mit Schwefelsäure abgedampft 0·1110 *g* K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}KO_7$
K..14·81	14·34%

In analoger Weise erhält man das saure Ammon- und saure Calciumsalz, als leicht zerfliessliche Verbindungen.

Neutrales Kaliumsalz $C_9H_{12}K_2O_7 + {}^1/_2H_2O$. Wird durch genaues Absättigen der Säurelösung mit Kaliumcarbonat dargestellt und krystallisirt in Form kleiner Krystallblättchen, wenn die neutral reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft wird.

Es verliert schon bei längerem Stehen im Vacuum, rascher bei 100° C. Wasser und geht in die Verbindung $C_9H_{10}K_2O_6$ über, welche selbst bei einer Temperatur von 180° C. unverändert bleibt.

0·4993 *g* lufttrockenes Salz verloren durch Trocknen bei 100° C. 0·0398 *g* H_2O und lieferten mit Schwefelsäure erhitzt, 0·2732 *g* K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}K_2O_7+{}^1/_2H_2O$
H_2O.. 7·97	$1{}^1/_2H_2O$.. 8·46%
K..24·52	K..24·45%

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}K_2O_6$
K..26·65	26·71%

Das neutrale Ammoniumsalz durch Abdampfen einer mit Ammoniak alkalisch gemachten Säurelösung und Stehen im Vacuum über Schwefelsäure erhalten, bildet blätterige, salmiakähnliche Krystalle, die sehr zerfliesslich sind.

Calciumsalz $C_9H_{12}CaO_7+4H_2O$. Behandelt man eine wässerige Lösung der α-Oxycamphoronsäure in der Wärme mit einem Überschusse von aufgeschlemmten Calciumcarbonat und lässt das concentrirte Filtrat durch längere Zeit ruhig stehen, so bilden sich lange, dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, des in Wasser leicht löslichen neutralen Calciumsalzes; es krystallisirt mit vier Molekülen Wasser, welches schon beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure abgegeben wird. Das zurückbleibende, wasserfreie Salz, verliert bei höherer Temperatur noch ein Molekül Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $C_9H_{10}CaO_6$.

0·5425 *g* lufttrockene Substanz verloren nach 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure 0·1140 *g* H_2O; ferner beim Erhitzen auf 100° C. 0·0266 *g* an Gewicht. Es erfolgte selbst beim Erhitzen auf 170° C. keine weitere Gewichtsabnahme. Beim Abdampfen mit Schwefelsäure wurden 0·2145 *g* $CaSO_4$ erhalten.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}CaO_7+4H_2O$
Ca..11·62	Ca..11·63%
H_2O..21·01	$4H_2O$..20·93%

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}CaO_7$
Ca..14·72	14·70%

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}CaO_6$
Ca..15·69	15·75%

Baryumsalz $C_9H_{12}BaO_7$. Wie bereits erwähnt, gibt eine wässerige Lösung der Säure mit Barytwasser nicht sofort einen

Niederschlag, jedoch erfolgt dies bei längerem Stehen oder Schütteln; auch beim Erhitzen mit Chlorbaryum und Ammoniak scheidet sich das aus glänzenden Blättchen bestehende Baryumsalz aus, welches aber bei Gegenwart von Ammoniumsalzen etwas löslich ist.

I. 0·3777 *g* lufttrockenes Baryumsalz verloren schon beim Erhitzen über 100° C. allmälig an Gewicht, welches erst nach fünfstündigem Erhitzen auf 210° C. constant blieb; der Verlust betrug 0·0173 *g* H_2O. Es entstand die wasserärmere Verbindung $C_9H_{10}BaO_6$, welche nach Abdampfen mit Schwefelsäure 0·2391 *g* $BaSO_4$ hinterliess.

II. 0·2379 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·1515 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}BaO_7$
	I	II	
Ba	37·22	37·45	37·13%
H_2O	4·58	—	4·88%

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}BaO_6$
	I	
Ba	39·01	39·03%

Kupfersalz $C_9H_{12}CuO_7$. Man erhält dasselbe, wenn eine wässerige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit aufgeschlämmtem Kupfercarbonat digerirt wird, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die abfiltrirte, blaue, noch sauer reagirende Flüssigkeit trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer himmelblauen, spröden Krystallmasse ein, welche beim Erhitzen auf 95 bis 100° C. wasserfrei wird und bei höherer Temperatur in $C_9H_{10}CuO_6$ übergeht.

0·3614 *g* bei 95 bis 100° C. getrockneter Substanz, wogen nach dem Erhitzen auf 144° C. 0·3466 *g* und lieferten beim Glühen 0·0980 *g* CuO.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}CuO_7$	$C_9H_{10}CuO_6$
	im Vacuum, bei 100°		
Cu	21·63	22·59	21·41	22·79%

Silbersalz $C_9H_{12}Ag_2O_7+H_2O$. Beim Schütteln einer wässerigen Säurelösung mit Silbercarbonat und Abdampfen des saueren Filtrates erhält man weisse, zu Drusen vereinigte krümmliche Krystalle, die auf einer Thonplatte abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet werden; sie sind in Wasser nicht sehr leicht löslich und verlieren ihr Krystallwasser erst beim Erhitzen über 100° C.

I. 0·1224 *g* durch vier Stunden im Wasserbade getrocknete Substanz lieferten 0·0568 *g* Ag.

II. 0·1430 *g* Substanz durch sechs Stunden bei 100° C. 0·1301 getrocknet, wogen nach 24stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° C. 0·1301 *g* und lieferten 0·0659 *g* Ag.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_9H_{12}Ag_2O_7+H_2O$	$C_9H_{10}Ag_2O_6$
Ag..	46·40	46·09	46·35%	—
Ag..	—	50·65	—	50·23%

Wird die Darstellung des Silbersalzes nicht bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, sondern mit Silbercarbonat gekocht und das Abdampfen des Filtrates durch Erwärmen bewirkt, so wird neben dem beschriebenen schwerer löslichen Salze, das beim Erkalten auskrystallisirt, in der Mutterlauge ein leichter lösliches Salz erhalten, welches sich beim weiteren Abdunsten derselben in Form von glänzenden Krystallblättchen ausscheidet, denen aber die Formel der wasserärmeren Verbindung $C_9H_{10}Ag_2O_6$ zukommt. Dieselben bleiben im Vacuum über Schwefelsäure, auch beim Erhitzen auf 160° C. unverändert und zersetzen sich erst bei einer etwas höheren Temperatur.

I. 0·3025 *g* bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0·1520 *g* Ag.

II. 0·2546 *g* durch sechs Stunden bei 160° C. erhitzt, gaben 0·1281 *g* Ag.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{10}Ag_2O_6$
Ag..	50·24	50·31	50·23%

Bleisalz $C_9H_{12}PbO_7$. Die wässerige Lösung der Säure wird durch neutrales essigsaures Blei erst nach einigem Stehen oder

Erwärmen, durch Bleiessig jedoch sofort gefällt; ähnlich verhalten sich auch die löslichen Salze. Der schwere pulverige Niederschlag ist in einem Überschusse von Bleiacetat, ebenso in heisser Essigsäure oder heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln oder krystallinischen Flocken aus. Dieses Salz bleibt über Schwefelsäure unverändert und geht erst im Vacuum nach längerer Zeit oder bei höherer Temperatur in die Verbindung $C_9H_{10}PbO_6$ über.

I. 0·4603 *g* durch 24stündiges Stehen über Schwefelsäure getrocknet, verloren nach fünf Stunden bei Wasserbadtemperatur 0·0181 *g* und gaben 0·3169 *g* $PbSO_4$.

II. 0·3696 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz, lieferten 0·2660 *g* $PbSO_4$.

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_9H_{12}PbO_7$	$C_9H_{10}PbO_6$
Pb..46·99	—	47·08%	49·09%
Pb..48·98	49·12	—	—

Wir haben auch versucht, Äthylverbindungen der Säure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde krystallisirte α-Oxycamphoronsäure in einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Äther gelöst, die nicht sehr concentrirte Lösung unter Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und in einer verschlossenen Flasche zwei bis drei Tage stehen gelassen. Nachdem darauf aus dem Wasserbade das Lösungsmittel so weit als möglich abdestillirt war, wurde der Rückstand in einer Schale über Schwefelsäure und Kalk unter eine Glocke gestellt, wo sich allmälig reichlich Krystalle bildeten, die zunächst abgesaugt, auf porösen Platten getrocknet und schliesslich aus Alkoholäther umkrystallisirt wurden. Man erhält farblose, rechtwinkelige, tafelförmige Krystalle, die im kalten Wasser unlöslich sind und bei 155 bis 156° C. (158 bis 158° C. corr.) unverändert schmelzen. Über die Krystallform theilte uns Herr Hofrath v. Zepharovich folgende Daten freundlichst mit:

„Krystallsystem: Rhombisch;

$$a : b : c = 0·2997 : 1 : 0·7366,$$

flächenarme Combinationen der Formen:

$$\infty P, \quad P\infty, \quad \infty P\infty.“$$

I. 0·2933 *g* (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·5826 *g* CO_2 und 0·1676 *g* H_2O.

II. 0·2944 *g* gaben 0·5858 *g* CO_2 und 0·1744 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}(C_2H_5)O_6$
	I	II	
C..	54·17	54·26	54·09%
H..	6·34	6·58	6·56%

Es ist durch die Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der α-Oxycamphoronsäure, die Äthylverbindung der Anhydro-α-Oxycamphoronsäure entstanden. Dieselbe besitzt noch die Eigenschaft sich mit Ammoniak zu verbinden. Wenn man in eine ätherische Lösung trockenes Ammoniakgas einleitet, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Verbindung aus; sobald mit Ammoniak gesättigt ist, lässt man in verschlossenen Gefässen circa 24 Stunden stehen, filtrirt und bringt die mit Äther wiederholt gewaschene feste Substanz unter eine Glocke über Schwefelsäure. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers kaum merkliche Mengen eines Rückstandes.

0·2956 *g* der krystallisirten Substanz, die nach 24 Stunden über Schwefelsäure unverändert blieb, lieferten nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Platinchlorid 0·2346 *g* Platinsalmiak.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_6$
NH_4—6·44	6·89%

Diese Ammoniumverbindung schmilzt unter Schäumen bei circa 168 bis 170° C., ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich. Wird eine concentrirte wässerige Lösung mit Säure versetzt, so scheiden sich Nadeln aus, die man abfiltrirt und den noch in Lösung befindlichen Theil derselben mit Äther ausschüttelt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Krystalle, die kein Ammoniak enthalten, und wieder den Schmelzpunkt 155 bis 156° C. (uncorr.) der Äthylverbindung der Anhydro-α-Oxycamphoronsäure zeigen.

Der Äthyläther der Anhydro-α-Oxycamphoronsäure spaltet, mit Wasser erhitzt, Alkohol ab, wobei α-Oxycamphoronsäure

zurückgebildet wird. Kocht man durch etwa 20 Stunden mit Wasser am Rückflusskühler, so erfolgt diese Umwandlung nur allmälig und unvollständig; erhitzt man jedoch die Substanz mit einem Überschusse an Wasser durch 20 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120° C. und destillirt die klare Lösung, so kann in den ersten Theilen des Destillates der gebildete Alkohol leicht durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden. Der eingedampfte Destillationsrückstand scheidet nach einigem Stehen farblose Krystalle ab, die sich als α-Oxycamphoronsäure erweisen.

β-Oxycamphoronsäure.

Man erhält sie in wohlausgebildeten, rechtwinkeligen, dicken Tafeln, über die Herr Hofrath v. Zepharovich[1] folgende Angaben gemacht hat:

„Zweite Form: Krystallsystem monoklin

$$a : b : c : 0 \cdot 7725 : 1 : 0 \cdot 6406$$
$$ac\ (\gamma) = 72° 21'$$

Beobachtete Flächen:

s (001), a (100), b (010), q (011), $'r$ ($\bar{1}01$), p (110),
oP $\infty P\infty$ $\infty P\infty$ $P\infty$ $\breve{P}\infty$ ∞P

π (120), $'o$ ($\bar{1}11$),
$\infty \breve{P}2$ $\breve{P}$."

Die krystallisirte Säure ist in kaltem Wasser schwerer löslich als deren Isomere, wird jedoch von heissem Wasser leicht aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In lufttrockenem Zustande nach der Formel $C_9H_{14}O_7$ zusammengesetzt, verliert die β-Oxycamphoronsäure weder über Schwefelsäure noch im Vacuum an Gewicht und schmilzt bei 247 bis 249° C. (250·9° C. corr.). Erhitzt man die Krystalle auf 100° C., so werden sie trübe, wobei unter Abspaltung von einem Molekül Wasser Anhydro-β-Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ gebildet wird, die den erwähnten Schmelzpunkt zeigt. Bei 140 bis 150° C. sublimirt die Säure in dünnen, langen Nadeln, welche aber bei 183 bis 186° C. schmelzen, sich in Wasser leicht lösen und aus

---

[1] Zepharovich, Die Krystallformen einiger Kampherderivate. Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXIII, I. Abth. Jännerheft 1876.

der Lösung auskrystallisirt, wieder den Schmelzpunkt der β-Oxycamphoronsäure von 247 bis 249° C. zeigen.

I. 0·2780 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4696 *g* CO_2 und 0·1502 *g* H_2O.

II. 0·2482 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4182 *g* CO_2 und 0·1298 *g* H_2O.

III. 0·6540 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben nach dreistündigem Erhitzen auf 100° C. 0·0501 *g* H_2O ab.

IV. 0·2757 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 100° C. getrocknet 0·0215 *g* H_2O ab.

V. 0·2440 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4481 *g* CO_2 und 0·1250 *g* H_2O.

VI. 0·3109 *g* bei 120° C. getrockneter Substanz lieferten 0·5709 *g* CO_2 und 0·1600 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_7$
	I	II	
C	46·07	45·95	46·15%
H	6·00	5·81	5·98%

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_7$
	III	IV	
H_2O	7·66	7·79	7·69%

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_6$
	V	VI	
C	50·08	50·08	50·00%
H	5·65	5·71	5·56%

Acetylchlorid wirkt auf diese Säure nur insoferne ein, als dadurch ein Molekül Wasser abgespalten wird und die Anhydro-β-Oxycamphoronsäure (Schmelzpunkt 247 bis 249° C. uncorr.) entsteht.

Die β-Oxycamphoronsäure bildet zum Unterschiede von der α-Oxycamphoronsäure ausser den saueren einbasischen und den neutralen zweibasischen Salzen, die leicht durch Absättigen mit Carbonaten entstehen, auch noch dreibasische Salze, so dass sie sich ähnlich der Camphoronsäure wie eine zweibasische dreiatomige Säure verhält. Die meisten Salze sind in Wasser mehr

oder weniger leicht löslich, unlöslich sind die dreibasischen Salze von Baryum und Blei. Sie verlieren wahrscheinlich ebenfalls wie die Salze der α-Oxycamphoronsäure bei höherer Temperatur ein Molekül Wasser und gehen in Verbindungen der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure über.

Das einbasische Kaliumsalz trocknet über Schwefelsäure im Vacuum zu einer gummiartigen, leicht löslichen Masse ein.

Das neutrale zweibasische Kaliumsalz $C_9H_{12}K_2O_7$ durch Absättigen mit Kaliumcarbonat erhalten, bildet eine weisse, sehr hygroskopische Masse, die wahrscheinlich mit einem halben Molekül Wasser krystallisirt.

0·4488 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren erst zwischen 100 bis 140° C. 0·0332 *g* H_2O und lieferten 0·2436 *g* K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}K_2O_7+\frac{1}{2}H_2O$
K..24·33	24·45
H_2O.. 7·39	$1\frac{1}{2}H_2O$.. 8·46

für $C_9H_{10}K_2O_6$	Gefunden
26·71	26·27

Baryumsalz $C_9H_{12}BaO_7+4H_2O$. Es entsteht, wenn man die β-Oxycamphoronsäure mit Baryumcarbonat, besser mit Barythydrat absättigt und die beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure sich bildenden nadelförmigen Krystalle auf einer porösen Thonplatte trocknet. Das Salz verliert leicht, schon beim Stehen über Schwefelsäure den grössten Theil seines Krystallwassers, wird beim Trocknen im Vacuum oder beim Erhitzen auf 100° C. vollständig wasserfrei und ist dann nach der Formel $C_9H_{12}BaO_7$ zusammengesetzt.

I. 0·3249 *g* lufttrockener Krystalle gaben im Vacuum über Schwefelsäure nach sechs Tagen 0·0518 *g* H_2O ab und lieferten 0·1724 *g* $BaSO_4$.

II. 0·2419 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·1515 *g* $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}BaO_7+4H_2O$
I	
Ba..31·20	31·06%
$4H_2O$..15·95	16·32%

Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}BaO_7$
I	II	
Ba ....37·11	36·82	37·13%

Wird dieses Baryumsalz über 100° C. erhitzt, so verliert es weiter an Gewicht und färbt sich bei 140° C. schon gelblich.

Silbersalz $C_9H_{12}Ag_2O_7+H_2O$. Durch Absättigen einer wässerigen Säurelösung mit Silbercarbonat in der Kochhitze und Eindampfen des Filtrates über Schwefelsäure im Vacuum, erhält man eine undeutlich krystallisirte Substanz, die schliesslich zu einer gelblichen, spröden Masse eintrocknet.

0·3536 *g* bei 100° C. getrocknet, hinterliessen beim Erhitzen 0·1640 *g* Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}Ag_2O_7+H_2O$
Ag..46·38	46·35%

Dreibasisches Baryumsalz $C_9H_{11}\dot{b}a_3O_7$. Es bildet einen weissen, schweren, pulverigen Niederschlag und entsteht, wenn man eine wässerige Lösung der β-Oxycamphoronsäure oder eines löslichen Salzes derselben mit Ätzbaryt im Überschusse, kocht; es ist in Wasser kaum, in Chlorammonium jedoch besonders in der Wärme leicht löslich. Es ist beständig, bleibt selbst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unverändert.

I. 0·2780*g* bei 120° C. getrockneten Salzes gaben 0·2205*g* $BaSO_4$.

II. 0·2337 *g* bei 170° C. getrocknet, lieferten 0·1872 *g* $BaSO_4$.

Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}\dot{b}a_3O_7$
I	II	
Ba..46·64	47·09	47·08%

Dreibasisches Bleisalz $C_9H_{11}\dot{p}b_3O_7$. Wenn man die Lösung des zweibasischen Baryumsalzes in Wasser vorsichtig so

lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung erfolgt, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in einem Überschusse des Fällungsmittels leicht löst. Nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen auf porösen Platten bildet die entstandene Bleiverbindung ein weisses, kreideartiges Pulver.

0·3668 *g* lufttrockener Substanz lieferten 0·3070 *g* $PbSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}Pb_3O_7$
Pb . . 57·13	57·27%

So wie bei der α-Oxycamphoronsäure haben wir auch aus β-Oxycamphoronsäure durch Behandeln einer alkoholisch-ätherischen Lösung mit Salzsäuregas eine Äthylverbindung dargestellt. Die Reaction verlauft in analoger Weise und es entsteht der Äthyläther der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure, welcher auch ganz ähnliche Eigenschaften wie die isomere Verbindung besitzt. Er krystallisirt jedoch nicht in ausgebildeten Formen, sondern in spiessförmigen Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich sind und bei 158·5 bis 159·5° C. (corr.) schmelzen.

I. 0·3023 *g* durch mehrere Tage über Kalk und Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·6043 *g* CO_2 und 0·1821 *g* H_2O.

II. 0·2962 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5890 *g* CO_2 und 0·1778 *g* H_2O.

Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}(C_2H_5)O_6$
I	II	
C . . 54·51	54·23	54·09%
H . . 6·69	6·67	6·56%

Auch dieser Äther der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, verbindet sich mit demselben und liefert eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{19}NO_6$.

0·2595 *g* 24 Stunden über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Platinchlorid 0·2236 *g* Platinsalmiak.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_6$
NH_4 . . 6·99	6·89%

Die Verbindung schmilzt unter Schäumen gegen 165° C., ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Äther nicht löslich. Durch verdünnte Säuren wird wieder die Äthylverbindung der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure zurückgebildet.

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre entsteht auch aus dem Äthyläther der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure unter Abspaltung von Alkohol wieder β-Oxycamphoronsäure.

Bezüglich der Entstehungsweise der zwei isomeren Oxycamphoronsäuren durch Erhitzen von Camphoronsäure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren, wollen wir noch einen Umstand hervorheben, welcher uns vom theoretischen Standpunkte nicht unwichtig erscheint. Verfährt man mit dem Reactionsproducte in der Weise, dass anstatt mit Wasser zu behandeln, zunächst der Bromwasserstoff möglichst entfernt wird, indem man die Röhren nach dem Öffnen im Wasserbade längere Zeit erwärmt und dann deren Inhalt mit absolutem Äther behandelt, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab. Dieses von der gelbrothen Lösung abfiltrirt, mit Äther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, erweist sich nach seiner Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte von 247 bis 249° C. (uncorr.) als Anhydro β-Oxycamphoronsäure.

0·3450 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·6326 *g* CO_2 und 0·1710 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet $C_9H_{12}O_6$
C . . 50·01	50·00%
H . . 5·51	5·56%

Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers einen Syrup, der noch viel Bromwasserstoff enthält, welcher das Auskrystallisiren und die Isolirung des wohl auch vorhandenen Anhydrides der α-Oxycamphoronsäure verhindert. Beim wiederholten Abdampfen mit Wasser krystallisirt zunächst noch etwas β-Oxycamphoronsäure, der Hauptsache nach jedoch α-Oxycamphoronsäure aus.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ bildet sich demnach kein Bromproduct, das erst mit Wasser in eine Oxysäure sich umsetzt, sondern es entstehen neben Bromwasserstoff die zwei wasserstoffärmeren Anhydrosäuren $C_9H_{12}O_6$, welche erst beim Behandeln mit Wasser in α- und β-Oxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_7$ übergehen. Trotzdem dieselben sauerstoffreicher sind als die Camphoronsänre, ist deren Basicität nicht erhöht und dieselben sind daher nicht als Oxysäuren im gewöhnlichen Sinne aufzufassen. Wir beschränken uns auf diese Angaben und wollen vorläufig auf eine weitere theoretische Betrachtung nicht eingehen.

Bei dieser Gelegenheit können wir es nicht unterlassen, dem Herrn Hofrath v. Zepharovich für seine krystallographischen Untersuchungen, die für den Fortgang dieser Arbeit von besonderer Wichtigkeit waren, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über Phenylglycin-ortho-carbonsäure, sowie über die Gewinnung von Glycocoll und seinen Derivaten

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien.

(**Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.**)

Gelegentlich unserer Studien über Gewinnung von Indol und seinen Derivaten aus Abkömmlingen des Orthotoluidins[1] haben wir auch einige aromatische Glycocolle in den Kreis unserer Versuche gezogen. Speciell interessirte uns das Orthotolyglycocoll, von dem wir bereits mitgetheilt haben, dass es bei der Destillation mit Zinkstaub Indol liefere.

Wir versuchten nunmehr auch, die dem Orthotolylglycocoll entsprechende Phenylglycin-ortho-carbonsäure zu gewinnen. Durch Oxydation des Orthotolylglycocolls ist dies nicht gelungen, wohl aber auf synthetischem Wege.

Die diesbezüglichen Versuche haben uns in Betreff der Herstellung von Glycocollderivaten Resultate ergeben, welche sich verallgemeinern lassen, und die zu Methoden geführt haben, durch welche gute Ausbeuten erzielt werden können. Während bei der gewöhnlichen Art der Herstellung von Glycocollderivaten auf ein Molekül Monohalogenessigsäure je zwei Moleküle der entsprechenden Base zur Einwirkung gebracht werden, wovon das eine Molekül zur Bindung der bei der Reaction austretenden Halogenwasserstoffsäure verbraucht wird, versuchten wir eine Ersparniss an Material dadurch zu bewerkstelligen, dass wir

---

[1] Monatshefte für Chemie. VII. 230.

dieses eine Molekül der Base durch eine äquivalente Menge eines Metallcarbonates ersetzten. Besonders erschien uns eine derartige Ersparniss am Platze, als wir daran gingen, die Phenylglycin-ortho-carbonsäure aus der noch immerhin kostspieligen Anthranilsäure darzustellen. Unsere Voraussetzung wurde insoferne bestätigt, als die Ersetzung der einen Hälfte des in Reaction gebrachten basischen Körpers durch ein Metallcarbonat nicht nur nicht störend wirkt, sondern im Gegentheil die Reaction im gewünschten Sinne befördert, was insbesondere bei der Darstellung der Amidoessigsäure in die Augen fällt. Das Metallcarbonat spielt hier offenbar dieselbe Rolle wie bei der Alkylirung mit Jodalkyl das zugesetzte Alkali.

Phenylglycin-ortho-carbonsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)\,NH-CH_2-CO_2H \\ (2)\,CO_2H \end{cases}$$

Nachdem ein Versuch, diese Säure durch Zusammenschmelzen von Anthranilsäure (2 Moleküle) und Chloressigsäure (1 Molekül) daran gescheitert war, dass trotz Einhaltung einer Temperatur, welche nicht wesentlich den Schmelzpunkt der Anthranilsäure überstieg, Abspaltung von Kohlensäure eintrat, liessen wir die beiden Substanzen bei Gegenwart von Wasser in der Art aufeinander einwirken, dass wir mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzten. Es schied sich beim Erkalten in dendritischen Formen eine neue, sehr schwer lösliche Säure aus, welche zweifellos die erwartete Säure war. Dies ermuthigte uns die Darstellungsweise derselben in der oben angedeuteten Weise abzuändern; wir verfuhren nunmehr mit Erfolg in der nachfolgenden Weise:

25 *g* Anthranilsäure, 20·6 *g* Chloressigsäure, 32·8 *g* kohlensaures Natron wurden in einem Liter Wasser gelöst und die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers mehrere Stunden gekocht. Diese Mengen entsprechen nicht genau dem Verhältnisse von 1 Molekül Anthranilsäure: zu 1 Molekül Chloressigsäure: $1^1/_2$ Molekül Natriumcarbonat, sondern es ist hiebei ein Überschuss von Chloressigsäure und kohlensaurem Natron gewählt worden, da wir bei quantitativen Versuchen vorher beobachtet hatten, dass ein Theil der Anthranilsäure unangegriffen

blieb, den wir auf diese Weise, wenn auch nicht mit vollständigem Erfolge auf ein geringes Mass herabzudrücken suchten. Die gekochte Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt und einen Tag lang stehen gelassen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedene rohe Säure wurde abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde zur Wiedergewinnung der nicht angegriffenen Anthranilsäure mit essigsaurem Natron und Kupferacetat in hinreichender Menge versetzt, von dem nahezu quantitativ ausgeschiedenen, anthranilsauren Kupfer abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure wieder stark angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdunsten noch etwas stärker verunreinigte Phenylglycin-ortho-carbonsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich die gewonnene rohe Säure allerdings reiner erhalten, doch ist es, um ein möglichst schwach gefärbtes, analysenreines Material zu bekommen, nothwendig, von vorneherein von einer durch Umkrystallisiren gereinigten Anthranilsäure auszugehen. Bei wiederholten Darstellungen der Säure erzielten wir, unter Berücksichtigung der wiedergewonnenen Anthranilsäure, eine Ausbeute von 70—80 Procent der theoretisch zu erwartenden Menge. Das zurückgewonnene anthranilsaure Kupfer kann man zur Verarbeitung auf Phenylglycin-ortho-carbonsäure unter entsprechender Abänderung der Mengenverhältnisse direct weiter verwenden.

Aus farbloser Anthranilsäure dargestellt, scheidet sich die Phenylglycin-ortho-carbonsäure beim Ansäuern der gekochten Lösung als sandiges, krystallinisches, hellgelb gefärbtes Pulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 207° C. unter reichlicher Gasentwicklung schmilzt. Die Säure ist frei von Krystallwasser und gab nach dem Trocknen bei 100° C. bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3030 *g* gaben 0·6157 *g* Kohlensäure und 0·1334 *g* Wasser.

II. 0·2730 *g* gaben 17·25 cm^3 Stickstoff bei 16° C. und 742·5 *mm* Barometerstand.

III. 0·2817 *g* einer anderen Darstellung gaben 0·5733 *g* Kohlensäure und 0·1175 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$	Gefunden		
		I	II	III
C	55·38	55·42	—	55·50
H	4·61	4·88	—	4·63
N	7·18	—	7·19	—

Die Säure löst sich in Alkohol, Eisessig, Äther auf, in Benzol und Chloroform ist sie nahezu unlöslich.

Beim Erhitzen für sich schmilzt sie unter Gasentwicklung; das entstehende Product ist in Wasser löslich und scheint Phenylglycocoll zu sein.

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes gibt mit salpetersaurem Silber einen in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt eine weisse, flockige Fällung, Eisenchlorid einen violettbraunen Niederschlag. Kupferacetat erzeugt keine Fällung; kocht man aber die damit versetzte Lösung des Ammoniumsalzes, so tritt scheinbar Reduction ein unter Ausscheidung eines braunen Beschlages. Fehling'sche Lösung wird jedoch nicht reducirt. Quecksilberchlorid erzeugt in der Kälte keine Fällung, beim Kochen entsteht ein krystallinischer, gelber Niederschlag.

Calciumsalz. Zur Herstellung desselben wurde die Säure mit Kalkmilch versetzt, hierauf Kohlensäure eingeleitet, zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Alkohol gefällt. Der voluminöse weisse Niederschlag wurde bei 100° getrocknet, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·4323 *g* gaben 0·1039 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ca$	Gefunden
Ca	17·17%	17·17%

Bei der trockenen Destillation dieses Salzes entstehen mindestens zwei Producte, von denen eines basischer Natur ist, und sich bei einer vorläufigen Analyse des Platindoppelsalzes als Anilin erwies.

0·3722 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Platindoppelsalzes gaben 0·1195 *g* Platin.

	Berechnet für $(C_6H_7N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	32·64%	32·10%

Saures Kaliumsalz. Eine alkoholische Lösung der freien Säure wurde mit alkoholischer Kalilauge neutralisirt; der Niederschlag aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, gab mikroskopisch kleine, farblose Blättchen.

0·2837 *g* gaben 0·1050 *g* schwefelsaures Kalium.

	Berechnet für $C_9H_8NO_4K$	Gefunden
K	16·77%	16·61%

Barytsalz. Dieses wurde durch Lösen der freien Säure in warmem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Filtriren der heissen Lösung und längeres Stehenlassen der Letzteren in der Form breiter Nadeln erhalten; dasselbe krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigt

I. 0·5162 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 105° C. getrocknet 0·0506 *g* Wasser ab, und lieferten 0·2784 *g* kohlensauren Baryt.

II. 0·3839 *g* der bei 105° C. getrockneten Substanz gaben 0·2705 *g* schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ba + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	9·83%	9·84%

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ba$	Gefunden	
		I	II
Ba	41·51%	41·42%	41·60%

Silbersalz. Bringt man eine Lösung des Ammonsalzes der Phenylglycin-ortho-carbonsäure mit Silbernitrat zusammen, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, der sich am Lichte in kurzer Zeit, beim Erhitzen sofort unter Spiegelbildung zersetzt. Es ist bei aller Vorsicht nicht gelungen, das Silbersalz in unzersetztem Zustande zur Analyse zu bringen, die Verbindung schwärzte sich auch im Dunkeln über Schwefelsäure

getrocknet, nach kurzer Zeit. Ein solches Präparat gab bei der Analyse folgende Zahl:

0·4054 *g* gaben 0·2188 *g* Silber.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ag_2$	Gefunden
Ag	52·81%	53·97%

Ein Versuch, die Säure in üblicher Weise durch Lösen in Alkohol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas zu ätherificiren, führte nur zu einer Äthersäure. Das mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene, anfangs ölige, später krystallinisch erstarrende Product wurde in wenig Chloroform gelöst, die filtrirte Lösung mit viel Petroleumäther gefällt und rasch von dem ausgeschiedenen harzartigen Körper abfiltrirt. Im Filtrat schied sich nach einigem Stehen die Äthersäure in krystallinischem Zustande farblos aus.

0·2973 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·1623 *g* Wasser und 0·6481 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	59·19%	59·45%
H	5·83	6·06

Neben dieser Äthersäure bildet sich noch eine zweite Substanz bei der Ätherificirung, welche in Chloroform schwer löslich ist, und die vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Glycocoll.

Die Erfahrungen, welche wir bei der Herstellung der Phenylglycin-ortho-carbonsäure gesammelt hatten, liessen uns, wie in der Einleitung bereits angedeutet, unsere Versuche auch auf die Gewinnung des Glycocolls selbst aus Chloressigsäure ausdehnen, da es ja durch die Versuche von Heintz bekannt ist, wie schwer es ist, aus Chloressigsäure und Ammoniak allein in wässeriger Lösung nennenswerthe Mengen von Glycocoll zu gewinnen, ein Umstand, der Nencki[1] veranlasste, die Darstellung dieses

[1] Berichte XVI. 2827.

Körpers auf trockenem Wege, durch Erhitzen von Chloressigsäure mit kohlensaurem Ammon vorzuschlagen. Es zeigte sich bei unseren Versuchen, dass es auch in wässeriger Lösung möglich ist, nicht unerhebliche Mengen von Glycocoll aus Chloressigsäure zu erhalten, vorausgesetzt, dass man nicht Ammoniak allein, sondern neben diesem das kohlensaure Salz eines Metalles auf dieselbe einwirken lässt. Welches Metallcarbonat die günstigste Wirkung ausübt, ist Gegenstend unserer weiteren Versuche; es ist sehr wahrscheinlich, dass sich auch hier ähnliche Unterschiede ergeben werden, wie die interessanten Untersuchungen von J. Schreiber[1] über die Bildung von Glycolsäure und Diglycolsäure aus Chloressigsäure sie gezeigt haben.

Bei der Verwendung von kohlensaurem Natron ergibt sich nur wegen Entfernung des gebildeten Chlornatriums einige Schwierigkeit, welche wir durch Überführung des Glycocolls in das in verdünntem Alkohol ziemlich leicht lösliche, salzsaure Salz zu umgehen versucht haben. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

50 *g* Chloressigsäure wurden in Wasser gelöst, 53 *g* kohlensaures Natron eingetragen und mit einem grossen Überschuss von wässerigem Ammoniak versetzt. Die Lösung wurde 7 bis 8 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Ammoniaks gekocht, dann eingeengt, mit Salzsäure versetzt, und bis zur Syrupdicke abgedampft. Die dickflüssige Masse wurde nun mit absolutem Alkohol gefällt und von dem abgeschiedenen Salzgemisch abfiltrirt.

Das eingedampfte Filtrat wurde mit feuchtem Kupferhydroxyd digerirt, heiss filtrirt und mit Alkohol versetzt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen hatte sich ein sehr reichlicher, blauer, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit wurde eingedampft; es blieb ein dicker, von wenig Chlorammonium durchsetzer Syrup zurück, der beim Umrühren zu einer festen, weissen Masse erstarrte, welche mit Alkohol gewaschen wurde. Die getrocknete Masse wog 19·2 *g*. Da sie sich noch als verunreinigt erwies,

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] 13. Bd. 436.

wurde sie neuerdings mit Kupferhydroxyd in wässeriger Lösung digerirt, aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupfersalz mit Alkohol gefällt, und ein Theil desselben zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt.

I. 0·4825 *g* des lufttrockenen Salzes gaben 0·0348 *g* Wasser ab, und hinterliessen beim Glühen 0·1667 *g* Kupferoxyd.

II. 0·4025 *g* des lufttrockenen Kupfersalzes von einer zweiten Darstellung gaben 0·0317 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·1397 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	7·86%	7·21%	7·88%
	Berechnet für $(C_2H_4NO_2)_2Cu$		
Cu	29·92%	29·71%	30·06%

Die Ausbeute an Glycocoll, berechnet nach dem Gewichte des gereinigten Kupfersalzes, betrug 16—18% der theoretischen Menge. Die aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Substanz zeigte alle dem Glycocoll zukommenden Eigenschaften.

Um das Verhalten des kohlensauren Natrons auf die Chloressigsäure allein kennen zu lernen, haben wir die beiden Substanzen im Verhältnisse von 1 Molekül zu 1 Molekül in wässeriger Lösung drei bis vier Stunden gekocht und gefunden, dass bei dieser Operation drei Viertel der theoretischen Menge an Glycolsäure gewonnen werden kann, wenn man die gekochte Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert, mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalk versetzt, und das nach einiger Zeit in schönen Krystallbüscheln ausgeschiedene Salz in bekannter Weise mit Oxalsäure zerlegt. Ein Theil des umkrystallisirten Calciumsalzes zeigte folgenden Gehalt an Calcium:

0·4862 *g* gaben nach dem Trocknen bei 115° C. 0·1442 *g* Calciumoxyd.

Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca....21·05%	21·18%

Da bei der vorhin mitgetheilten Art der Darstellung von Glycocoll mittelst Natriumcarbonat die Abscheidung des Chlornatriums und Chlorammoniums und die Reinigung des Glycocolls Schwierigkeiten bereitet, so haben wir uns veranlasst gesehen, das kohlensaure Natrium durch Bleicarbonat zu ersetzen. Die bei einem derartigen Versuch, der sich wesentlich einfacher gestaltete, als der oben beschriebene, erzielte Ausbeute war eine bedeutend bessere.

Hierüber, sowie über einige unter Anwendung von kohlensaurem Natron hergestellte Derivate des Glycocolls werden wir nach den Ferien berichten.

Über einige aromatische Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Vor zwei Jahren haben wir eine Mittheilung über die Gewinnung von Indol aus Derivaten des Orthotoluidins veröffentlicht[1] und gleichzeitig eine Methode zur Gewinnung der Oxal-*o*-Toluidsäure beschrieben. Das Barytsalz dieser Säure lieferte bei der trockenen Destillation Indol, das auch aus Oxal-*o*-Toluid bei der Destillation über Zinkstaub erhalten werden konnte. Am Schlusse unserer Abhandlung fassten wir die Darstellung im Kern substituirter Indolkörper ins Auge; wir stellten uns daraufhin höhere Homologe der Oxal-*o*-Toluidsäure und des Oxaltoluids dar, welche zu diesen Versuchen dienen sollten.

Die erfolgreichen Arbeiten von E. Fischer und seinen Schülern über die Gewinnung von Indolderivaten aus aromatischen Hydrazinen, sowie die Untersuchungen von v. Nencki und Berlinerblau[2] veranlassten uns jedoch, vorläufig von der Ausführung der beabsichtigten Versuche abzustehen und unsere Beobachtungen über einige neue Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure einstweilen mitzutheilen, da dieselben des Interesses nicht völlig entbehren dürften.

Bevor wir jedoch auf die höheren Homologen des Oxal-*o*-Toluids und der Oxal-*o*-Toluidsäure eingehen, wollen wir Einiges

---

[1] Monatshefte f. Chemie, VII. 230.

[2] Monatshefte f. Chemie, VIII. 180.

über diese beiden Körper hier anführen, da wir dieselben nunmehr auch auf anderem Wege, als wir früher beschrieben haben, darstellten, und über ihre Beziehungen zu einander Beobachtungen gemacht haben, die wir bei dem Studium ihrer aus Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) und ψ-Cumidin gewonnenen Homologen bestätigt fanden.

Oxal-*o*-Toluidsäure.

Diese bereits von uns beschriebene Säure lässt sich ausser durch Zusammenschmelzen von äthyloxalsaurem Kalium mit *o*-Toluidin auch leicht in der Weise gewinnen, dass man Oxalsäureäthylester und *o*-Toluidin im Verhältnisse von 1 Mol. zu 1 Mol. bei höherer Temperatur auf einander einwirken lässt. Dabei entsteht neben einer geringen Menge von Oxal-*o*-Toluid der Äthylester der Oxal-*o*-Toluidsäure, der in Alkohol leicht löslich, von dem ersteren getrennt werden kann und beim Verseifen mit wässeriger Kalilauge das Kalisalz der gewünschten Säure liefert. Zur Identificirung wurde dieselbe mit Salzsäure ausgefällt, zweimal aus Wasser umkrystallisirt und in das Silbersalz übergeführt, dass nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen wurde.

0·3199 *g* gaben 0·1207 *g* Silber.

Berechnet für $C_9H_8NO_3Ag$	Gefunden
37·70%	37·73%

Diese Methode der Darstellung schliesst sich genau der von Klinger[1] für die *p*-Tolyloxaminsäure angegebenen an.

Wir haben schon in unserer citirten Arbeit erwähnt, dass die Oxal-*o*-Toluidsäure in wasserhältigem und wasserfreiem Zustande sich beim Erhitzen auf über 100° liegende Temperaturen unter Gasentwicklung zersetzt. Wir haben nun diese Zersetzung mit grösseren Mengen der Säure näher verfolgt und haben gefunden, dass bei Einhaltung möglichst niederer Zersetzungstemperaturen

[1] Ann. Chemie, **184**, 261.

die Oxal-*o*-Toluidsäure glatt in Oxal-*o*-Toluid, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser nach folgender Gleichung gespalten wird:

$$2\,C_9H_9NO_3 = C_{16}H_{16}N_2O_2 + CO_2 + CO + H_2O.$$

Das entweichende Gas trübte Barytwasser und brannte nach der Absorption der Kohlensäure mittelst Kalilauge mit blauer Flamme. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol und Eisessig in weissen glänzenden Blättchen erhalten, welche sich wie Oxal-*o*-Toluid verhielten und bei der Analyse folgende Werthe gaben:

I. 0·2807 *g* gaben nach dem Trocknen bei 105° 0·1523 *g* Wasser und 0·7361 *g* Kohlensäure.

II. 0·3402 *g* gaben 30·6 cm^3 Stickstoff bei 13·6° C. und 760·5 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	71·64%	71·52%	—
H	5·97	6·03	—
N	10·44	—	10·62%

Wir versuchten auch den Imidwasserstoff der Oxal-*o*-Toluidsäure durch eine Acetylgruppe zu ersetzen und erwärmten zu diesem Zwecke die Säure mit der berechneten Menge Acetylchlorid. Die Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen und die klumpige zähe Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem Lösungsmittel die Substanz schwer löslich war. Wir erhielten so farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 206°, die sich durch die Analyse ebenfalls als Oxal-*o*-Toluid erwiesen:

I. 0·2752 *g* gaben nach dem Trocknen bei 105° 0·1508 *g* Wasser und 0·7218 *g* Kohlensäure.

II. 0·3323 *g* gaben 30·5 cm^3 Stickstoff bei 13·4° C. und 756·5 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	71·64%	71·53%	—
H	5·97	6·01	—
N	10·44	—	10·77%

Es war also hier dieselbe Zersetzung eingetreten, wie beim Erhitzen der Säure für sich. Dass auch die Oxanilsäure beim Erhitzen in analoger Weise zerfällt, ist bereits von Gerhardt und Laurent beobachtet worden.

Oxal-*o*-Toluid.

Dieser Körper lässt sich ausser durch Erhitzen von Oxal-*o*-Toluidsäure für sich oder durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf dieselbe auch gewinnen, wenn man *o*-Toluidin auf Oxalsäureäthylester oder auf Oxalsäure einwirken lässt. Auf dem letztgenannten Wege, nämlich durch Erhitzen von oxalsaurem *o*-Toluidin auf 200° ist diese Substanz schon von L. Weiss[1] dargestellt worden. Ladenburg[2] hat durch Erhitzen gleicher Theile von Oxalsäure und *o*-Toluidin einen aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 211° erhalten, welchen er für ein polymeres Formtoluid hielt und der im Handbuche von Beilstein[3] „Polyformotoluid“ $(C_7H_7NH.CHO)x$ genannt wird.

Wir haben bei der Darstellung des Oxal-*o*-Toluids die Bereitung von oxalsaurem *o*-Toluidin umgangen und haben direct entwässerte Oxalsäure und *o*-Toluidin im Verhältnisse von 1 : 2 Molekülen auf 220° erhitzt. Das mit salzsäurehältigem Wasser gewaschene Reactionsproduct wurde aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt, zeigte dann den Schmelzpunkt 200—201° und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2542 *g* gaben nach dem Trocknen bei 100—110° C. 0·1392 *g* Wasser und 0·6712 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	71·64%	72·01%
H	5·97	6·08

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Oxal-*o*-Toluidsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur sehr leicht in das Toluid

---

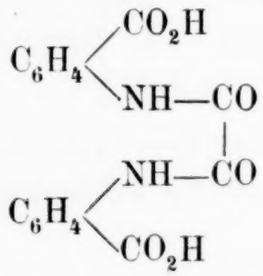
[1] Neues Handwörterb. f. Chemie, IV. 957.

[2] Berichte X. 1129.

[3] Handb. d. org. Chemie, II. Aufl. 2. Bd. S. 322.

übergeht, da es ferner bekannt ist, dass die Oxanilsäure, welche beim Zusammenschmelzen von Anilin mit einem Überschuss von Oxalsäure neben Oxanilid entsteht, das analoge Verhalten zeigt, so scheint uns die Vermuthung nicht ohne Berechtigung, das „Polyformotoluid" sei identisch mit Oxal-*o*-Toluid und gehe aus intermediär gebildeter Oxal-*o*-Toluidsäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser hervor, eine Vermuthung, die wir in der That für sehr wahrscheinlich halten, umsomehr als der von Ladenburg für das „Polyformotoluid" angegebene Schmelzpunkt sehr nahe dem des Toluids kommt, von welchem Weiss angibt, dass er bei 210° C. liege. Die Schmelztemperaturen, welche wir beobachteten, liegen um einige Grade unter dem letztgenannten; es scheint, dass schon sehr geringe Verunreinigungen, die analytisch nicht mehr nachweisbar sind, den Schmelzpunkt stark herabdrücken. Wir wollen hier unsere erste Angabe über den Schmelzpunkt des Oxal-*o*-Toluids[1] berichtigen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren des aus Oxalsäureäthylester gewonnenen Productes beobachteten wir ein Steigen des Schmelzpunktes bis auf 207—208° C., ohne jedoch 210° oder 211° zu erreichen.

Oxanilid-di-ortho-carbonsäure.



Bei den in Aussicht genommenen synthetischen Versuchen hielten wir es für wünschenswerth, eine Säure von obiger Zusammensetzung zu gewinnen. Eine solche konnte durch Oxydation des Oxal-*o*-Toluids (Überführung der Methylgruppen in Carboxylgruppen) oder aber durch Einwirkung von Anthranilsäure auf Oxalsäure oder Oxalsäureester gewonnen werden. Eine

[1] Monatshefte f. Chemie, VII. 234.

isomere Säure der Metareihe, die Oxaldibenzamsäure ist bereits von Schiff[1] bei der Einwirkung von *m*-Amidobenzoësäure auf Oxalsäureester erhalten worden.

Die Oxydation von Oxal-*o*-Toluid wurde mit der berechneten Menge von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bei Kochtemperatur vorgenommen, eine Operation, die mehrere Stunden zur Vollendung erfordert. Nach dem Abfiltriren von dem Manganhyperoxydschlamm gab die Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelsäure einen voluminösen, schwach bräunlich gefärbten thonerdeartigen Niederschlag, der beim Schütteln mit Äther grösstentheils in diesen überging. Der Ätherrückstand wurde direct einer vorläufigen Analyse unterworfen:

0·2787 *g* gaben nach dem Trocknen bei 110° 0·1011 *g* Wasser und 0·5938 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_6$	Gefunden
C	58·53%	58·11%
H	3·66	4·03

Die Ausbeute der Säure war eine sehr geringe. Aus Eisessig konnte dieselbe farblos und als anscheinend krystallinische Masse erhalten werden. Die mangelhafte Ausbeute, die durch Oxydation des Oxaltoluids erzielt wurde, liess uns den zweiten schon oben angeführten Weg betreten.

Anthranilsäure (2 Mol.) und Oxalsäureäthylester (1 Mol.) wurden gemengt und im Metallbad erhitzt. Bei 100° war alles gelöst, bei 140° trat Gasentwicklung unter Entweichen von Alkoholdämpfen ein. Die Temperatur wurde längere Zeit auf 140 bis 150° erhalten, bis das Entweichen von Alkoholdämpfen aufhörte. Dabei trat allmälig Trübung ein, beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Dieselbe wurde zerrieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der wässerigen Lösung schied sich ein gelbliches Krystallpulver aus; ein beträchtlicher Theil der Schmelze von hellgrauem, pulverigem Aussehen blieb ungelöst. Dieser Rückstand wurde in

[1] Ann. Chemie, **231**. 137.

der Wärme mit Ammoniak gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, mit Schwefelsäure gefällt, und der thonerdeartige Niederschlag bei 105° getrocknet und analysirt.

I. 0·1790 *g* gaben 14·5 cm^3 Stickstoff bei 13·2° C. und 734·5 *mm* Barometerstand.

II. 0·2121 *g* gaben 0·0702 *g* Wasser und 0·4503 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_6$	Gefunden I	Gefunden II
C	58·53%	—	57·95%
H	3·66	—	3·68
N	8·54	9·18%	—

Basisches Kupfersalz. Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Zusatz von Kupferacetat entsteht ein dunkelgrüner in Wasser unlöslicher Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure eine hellgrüne Farbe annimmt. Derselbe wurde mit essigsäurehältigem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° analysirt.

I. 0·2740 *g* gaben 0·0927 *g* Kupferoxyd.

II. 0·4221 *g* gaben 0·0770 *g* Wasser, 0·6327 *g* Kohlensäure und 0·1442 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_6Cu+CuO$	Gefunden I	Gefunden II
C	40·99%	—	40·88%
H	2·13	—	2·03
Cu	26·92	26·98%	27·28

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das beim Erhitzen von Oxalsäureester (1 Mol.) mit Anthranilsäure (2 Mol.) erhaltene Product mit Alkohol gewaschen, hierauf in Ammoniak aufgenommen, der Überschuss des Ammoniak verrieben und die concentrirte Lösung mit concentrirter Kalilauge gefällt. Das fast farblose Kalisalz, das von körniger krystallinischer Beschaffenheit war, wurde mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen, hierauf in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das

Silbersalz schied sich dabei als weisser flockiger Niederschlag aus, der beim Trocknen über Schwefelsäure sich stark bräunte. Nichtsdestoweniger wurde eine Analyse dieses Salzes vorgenommen. Dieselbe ergab folgende Werthe:

I. 0·3166 *g* gaben 0·0611 *g* Wasser, 0·4049 *g* Kohlensäure und 0·1250 *g* Silber.

II. 0·3938 *g* gaben 17·75 cm^3 Stickstoff bei 13·4° C. und 737 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}Ag_2N_2O_6$	Gefunden I	Gefunden II
C	35·42%	34·87%	—
H	1·84	2·14	—
N	5·16	—	5·15%
Ag	39·85	39·48	—

Bei der immerhin schwierigen Darstellung grösserer Mengen dieser Säure, sei es nun durch Oxydation des Oxal-*o*-Toluids, sei es durch Einwirkung von Anthranilsäure auf Oxalester haben wir vorläufig von dem weiteren Studium dieser Säure Abstand genommen. Wir wollen nur erwähnen, dass auch durch Einwirkung von 2 Mol. Anthranilsäure auf 1 Mol. Oxalsäure neben einem Körper von der kleinsten Formel $C_{14}H_{10}N_2O$ die Oxanilid-di-*o*-Carbonsäure, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten werden kann.

Schon oben haben wir erwähnt, dass bei der Einwirkung der Anthranilsäure auf Oxalsäureester ein beim Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser in dieses übergehender krystallinischer Körper entsteht. Dieser ist der Analyse zufolge als Äthylkynursäure oder Äthyloxalylanthranilsäure[1] zu betrachten und dürfte mit dem von A. Baeyer aus Indoxylsäureester gewonnenen Körper identisch sein. Die Gewinnung dieser Substanz findet ein vollständiges Analogon in der Darstellung der Äthoxalbenzamsäure nach Schiff[2].

---

[1] Ber. 1882, 777.

[2] Ann. Chemie, **232**, 131.

Oxal-Xylidsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ CH_3\\(4)\ NH—CO—CO_2H\end{cases}$$

Zur Gewinnung dieser Säure gingen wir von α-Amido-*m*-Xylol aus, welches aus dem technischen Xylidin beim Versetzen mit Salzsäure als salzsaures Salz krystallinisch abgeschieden wird. Die Base wurde mit äthyloxalsaurem Kalium im Verhältnisse von 1 Mol.: 1 Mol. gemengt und das Gemisch im Metallbade längere Zeit einer Temperatur von 180 bis 190° ausgesetzt, bis die Masse erstarrte. Die wässerige Lösung dieser Schmelze gab nach dem Filtriren und Ansäuern mit Salzsäure weisse Krystallnadeln. Dieselben wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und zunächst lufttrocken der Analyse unterworfen.

0·2863 *g* gaben 0·1621 *g* Wasser und 0·5955 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3+H_2O$	Gefunden
C	56·87%	56·72%
H	6·16	6·28

Eine besondere Bestimmung des Krystallwassers bei höherer Temperatur war nicht durchführbar, da schon bei einer Temperatur von 85° C. ein theilweises Sublimiren der Säure eintrat. Dass hiebei noch keine Zersetzung der Säure eintrat, geht aus folgender Analyse hervor.

I. 0·2788 *g* gaben bei 85° getrocknet 0·1471 *g* Wasser und 0·6354 *g* Kohlensäure.

II. 0·3320 *g* gaben bei 100° getrocknet 18·5 cm^3 Stickstoff bei 12° C. und 750 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden	
		I	II
C	62·18%	62·15%	—
H	5·70	5·86	—
N	7·25	—	7·61%

Die lufttrockene Säure schmilzt unter Zersetzung bei 128 bis 129°; sie schliesst sich in ihren Eigenschaften vollkommen der Oxal-*o*-Toluidsäure an.

Silbersalz. Eine heisse Lösung der Oxalxylidsäure gab beim Fällen mit heisser Silbernitratlösung farblose breite Nadeln, die aus Wasser einmal umkrystallisirt wurden und bei 105° getrocknet, folgende Zahlen bei der Analyse lieferten:

I. 0·2228 *g* gaben 0·0800 *g* Silber.
II. 0·2358 *g* gaben 0·3471 *g* Kohlensäure, 0·0715 *g* Wasser und 0·0852 *g* Silber.
III. 0·3887 *g* gaben 15·8 cm^3 Stickstoff bei 8·0° C. und 750·8 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}AgNO_3$	Gefunden		
		I	II	III
C	40·00%	—	40·14%	—
H	3·33	—	3·37	—
N	4·67	—	—	4·85%
Ag	36·00	35·91%	36·13	—

Calciumsalz. Dasselbe wurde in der Form farbloser Nadeln erhalten, als eine heisse Lösung der Oxalxylidsäure mit einer Chlorcalciumlösung versetzt wurde. Das Salz enthält Krystallwasser; gefunden wurde ein Wassergehalt von 8·67%, während sich nach der Formel $C_{20}H_{20}CaN_2O_6 + 2H_2O$ die Zahl 7·8, für dieselbe Formel mehr 2·5 H_2O 9·6% berechnet.

0·3601 *g* des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0·0480 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}CaN_2O_6$	Gefunden
Ca	9·43%	9·52%

Analog wie durch Erhitzen der Oxal-*o*-Toluidsäure Oxal-*o*-Toluid gebildet wird, zersetzt sich die Oxalxylidsäure beim Erhitzen für sich auf höhere Temperaturen unter Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf und Bildung von

Oxalxylid.

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3 & CH_3\ (1)\\ (3)\ CH_3 & CH_3\ (3)\\ (4)\ NH—CO—CO—NH\ (4)\end{cases}C_6H_3$$

Die Schmelze wurde mit säurehältigem Wasser gewaschen und hierauf aus Benzol und Eisessig umkrystallisirt. Das Xylid stellt auf diese Weise gewonnen farblose flache Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 210° liegt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0·2506 *g* gaben 0·1547 *g* Wasser und 0·6693 *g* Kohlensäure.

Auch durch Einwirkung des α-Amido-*m*-Xylols auf Oxalsäureäthylester im Verhältnisse von 2 Mol. : 1 Mol., sowie durch Einwirkung dieser Base auf Oxalsäure in demselben Molekularverhältnisse wird das Oxalxylid erhalten, welches bereits Genz[1] durch Erhitzen von oxalsaurem Xylidin gewonnen hat.

Die auf gleiche Weise abgeschiedenen und gereinigten Substanzen gaben nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

II. *a)* 0·2657 *g* der vermittelst Oxalsäureester gewonnenen Substanz gaben 0·1631 *g* Wasser und 0·7056 *g* Kohlensäure.

II. *b)* 0·3143 *g* derselben Substanz gaben 25·75 *cm*³ Stickstoff bei 10·6° C. und 743 *mm* Barometerstand.

III. *a)* 0·3062 *g* der vermittelst Oxalsäure gewonnenen Substanz gaben 0·1946 *g* Wasser und 0·8204 *g* Kohlensäure.

III. *b)* 0·3757 *g* derselben Substanz gaben 31·5 *cm*³ Stickstoff bei 12·9° C. und 735 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gefunden		
		I	II	III
C	72·97%	72·83%	72·42%	73·07%
H	6·76	6·85	6·82	7·06
N	9·46	—	9·56	9·58

[1] Berichte III, 227.

Oxal-ψ-Cumidsäure.

$$C_6H_2\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ CH_3\\(4)\ CH_3\\(6)\ NH—CO—CO_2H\end{cases}$$

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Säure diente uns das ψ-Cumidin, dessen Schmelzpunkt bei 63° liegt. Dasselbe wurde im Verhältnisse von 1 Mol. : 1 Mol. mit Kaliumäthyloxalat gemischt und das Gemenge bis zum Aufhören der Alkoholentwicklung auf 200° erhitzt, die filtrirte wässerige Lösung der Schmelze mit Salzsäure gefällt und die freie Säure nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser in der Form schwach gelblich gefärbter schöner Nadeln gewonnen. Die lufttrockene Säure schmilzt unter Gasentwickelung bei 167° und verliert ihr Krystallwasser bei 100°.

I. 0·4123 *g* der lufttrockenen Säure gaben bei 100° 0·0350 *g* Wasser ab.
II. 0·3145 *g* gaben 0·0257 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3+H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	8·00%	8·49%	8·17%

Die Verbrennungen ergaben folgende Werthe:

I. 0·2888 *g* gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·1728 *g* Wasser und 0·6740 *g* Kohlensäure.
II. 0·3317 *g* gaben 21·5 cm^3 Stickstoff bei 22·8° C. und 745 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden I	Gefunden II
C	63·77%	63·65%	—
H	6·28	6·66	—
N	6·76	—	7·15%

Natriumsalz. Durch Neutralisiren einer heissen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron wurde dieses Salz gewonnen,

welches sich beim Erkalten in der Form perlmutterglänzender Blättchen ausschied. Dasselbe enthält 3 Mol. Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·4887 *g* des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 100° 0·0915 *g* Wasser ab.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}NaNO_3 + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	19·08%	18·74%

Die Natriumbestimmung der wasserfreien Substanz gab folgendes Resultat:

0·3903 *g* gaben 0·1198 *g* schwefelsaures Natrium.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}NaNO_3$	Gefunden
Na	10·04%	9·94%

Saures Kaliumsalz. Dasselbe wurde erhalten beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Oxalcumidsäure mit alkoholischer Kalilauge und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser. Dasselbe bildet farblose Nadeln, ist krystallwasserfrei und gab nach dem Trocknen bei 105° folgenden Werth für das Kalium:

0·1938 *g* gaben 0·0347 *g* schwefelsaures Kalium.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}KNO_3 + C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden
K	8·62%	8·65%

Calciumsalz. Eine kochend heisse Lösung der Säure mit Chlorcalcium versetzt, gibt beim Erkalten ein weisses Krystallpulver, das auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Dasselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 130° entweicht.

0·5309 *g* gaben 0·0213 *g* Wasser.

	Berechnet für $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O	3·83%	4·01%

0·5043 *g* des entwässerten Salzes gaben 0·0628 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	8·83%	8·89%

Saures Silbersalz. Die kochend heisse Lösung der Säure in Wasser wurde mit Silbernitrat versetzt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen seidenglänzenden Nadelbüschel aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergaben bei der Analyse folgenden Silbergehalt.

0·3643 *g* gaben bei 100° getrocknet 0·0754 *g* Silber.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}AgNO_3 + C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden
Ag	20·70%	20·68%

Neutrales Silbersalz. Das oben beschriebene Natriumsalz gab, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0·3696 *g* gaben 0·1265 *g* Silber.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}AgNO_3$	Gefunden
Ag	34·32%	34·23%

Beim Erhitzen der Oxal-ψ-Cumidsäure auf höhere Temperaturen zersetzt sich dieselbe ganz analog ihrem im Vorigen beschriebenen homologen Säuren unter Bildung von

Oxal-ψ-Cumid.

$$C_6H_2\begin{cases}(1)\ CH_3 & CH_3\ (1)\\ (3)\ CH_3 & CH_3\ (3)\\ (4)\ CH_3 & CH_3\ (4)\\ (6)\ NH—CO—CO—NH & (6)\end{cases}C_6H_2$$

Dasselbe kann auf die schon vorhin beim Xylid und Toluid beschriebenen Weise rein erhalten werden und bildet aus Benzol

und Eisessig umkrystallisirt farblose glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 230° liegt. Dieselbe Substanz wurde auch beim Zusammenschmelzen von ψ-Cumidin und entwässerter Oxalsäure im Verhältnisse von 2 Mol. : 1 Mol. erhalten.

Im Verhalten und in den Löslichkeitsverhältnissen schliesst sich dieses Cumid den schon angeführten niederen Homologen an. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. *a)* 0·2822 *g* der bei 105° getrockneten Substanz, erhalten durch Erhitzen der Oxal-ψ-Cumidsäure, gaben 0·1877 *g* Wasser und 0·7659 *g* Kohlensäure.

I. *b)* 0·2454 *g* derselben Substanz gaben 18·5 cm^3 Stickstoff bei 11·8° C. und 749 *mm* Barometerstand.

II. 0·2803 *g* der bei 105° getrockneten Substanz aus Cumidin und Oxalsäure gaben 0·1874 *g* Wasser und 0·7603 *g* Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	74·07%	74·02%	73·95%
H.....	7·04	7·39	7·42
N.....	8·64	8·84	—

Aus dem im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungsmaterial lässt sich verallgemeinernd hervorheben: Die aromatischen Oxaminsäuren lassen sich mit Leichtigkeit durch die Einwirkung der aromatischen Basen auf Kaliumäthyloxalat glatt gewinnen; sie zeigen das Gemeinsame, dass sie aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln krystallisiren, und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Abgabe von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure aus je 2 Molekülen in die entsprechenden Derivate des Oxamids übergehen.

Bei der Ausführung dieser, sowie der vorstehenden Arbeit hatten wir uns der eifrigen Mithilfe des Herrn stud. med. R. R. Kolisch zu erfreuen, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Über die durch Kalilauge aus den Alkylhalogenadditionsproducten des Papaverins abscheidbaren Basen

von

Dr. **Alfred Stransky.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Der vor Kurzem von Goldschmiedt[1] gelieferte Nachweis, dass das Papaverin ein Abkömmling des Isochinolins ist, von welchem zwar einige Alkylhalogenadditionsproducte dargestellt,[2] aber nicht auf ihr Verhalten gegen Alkali untersucht worden sind, versprach auch für das Studium dieser Reaction bei den Alkylhalogenadditionsproducten dieses Alkaloides einiges Interesse, und ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmiedt die dabei entstehenden Basen dargestellt und untersucht.

Es wurden die bereits früher von Goldschmiedt[3] beschriebenen Additionsproducte des Papaverins mit Benzylchlorid, Äthylbromid und Methyliodid in bekannter Weise dargestellt.

Von der Reinheit des benutzten Papaverins habe ich mich durch die Schwefelsäurereaction und die Schmelzpunktbestimmung (147°), überdies durch eine Analyse überzeugt.

0·2020 *g* Substanz gaben 0·2898 *g* Wasser und 1·0450 *g* Kohlensäure.

---

[1] Monatshefte f. Chemie IX. April. „Untersuchungen über Papaverin VI. und VII."

[2] Hoogewerff und van 't Dorp.

[3] Monatshefte f. Chemie. 6. 1886. „Untersuchungen über Papaverin II."

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$
C	70·87	70·78
H	6·27	6·21

Die vorschriftsmässig dargestellten und gereinigten Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins behandelte ich mit Kalihydrat in der Kochhitze, wie es in einer Arbeit „Über das Narcein" von Claus und Ritzefeldt[1] als geeignetste Methode angegeben ist.

Papaverinäthylbromid. $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Br$. Es wurde durch achtstündiges Erhitzen der Componenten auf Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohre erhalten; die weisse Krystallmasse wurde in warmem Wasser gelöst und daraus umkrystallisirt.

57 *g* des Bromäthyladditionsproductes wurden in der zehnfachen Menge Wassers gelöst, und in die kochende Lösung die doppelte Menge Kalihydrat eingetragen.

Es tritt sofort stürmische Reaction ein, unter gleichzeitiger Bildung gelber Öltropfen, die sich auf der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit ansammeln und allmählig zu einer harzartigen Masse zusammenballen.

Die anfänglich lichtgelb gefärbte Lösung nimmt eine lichtrothe, später dunkelrothe Färbung an; auch ist Geruch nach Triäthylamin wahrnehmbar.

Nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler war die Reaction beendet.

Unter der wässerigen Flüssigkeit, deren Farbe während des Erkaltens dunkelgrün wurde, hatte sich eine dunkelbraun gefärbte, harzige Masse am Boden des Kochkolbens angesammelt; selbe wurde durch häufiges Schütteln des Kolbeninhaltes krystallinisch.

Nach Abfiltriren der Mutterlauge blieben auf dem Filter schöne, dunkelbraun gefärbte Krystalle in ziemlich bedeutender Menge zurück; der Schmelzpunkt lag bei 72°.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1569. Über Narcein."

Die krystallinische Masse wurde zunächst aus Wasser, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so analysenrein erhalten.

Die Base, die auf diesem Wege erhalten wurde, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich; die wässerige Lösung reagirt alkalisch; aus Alkohol konnte sie in prachtvollen prismatischen Tafeln erhalten werden.

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben keine übereinstimmenden Resultate, da die Krystalle an der Luft rasch verwittern.

Die der Analyse unterworfene Substanz wurde im Trockenschrank bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht.

Die analytische Untersuchung ergab folgende Resultate:

1. 0·2030 *g* Substanz gaben 0·1343 *g* Wasser und 0·5220 *g* Kohlensäure.
2. 0·1915 *g* Substanz gaben 0·1145 *g* Wasser und 0·4930 *g* Kohlensäure.
3. 0·2065 *g* Substanz gaben 0·1310 *g* Wasser und 0·5340 *g* Kohlensäure.
4. 0·2405 *g* Substanz gaben 0·1565 *g* Wasser und 0·6175 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C.....	70·13	70·21	70·50	70·02
H.....	7·34	6·63	7·04	7·29

Für die drei möglicherweise entstandenen Körper wären folgende procentische Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff in Betracht zu ziehen:

	Berechnet für		
	$(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5)_2O$	$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5OH$
C.....	70·21	71·93	68·57
H.....	6·91	6·81	7·01

Diese Analysen führten mit hinreichender Schärfe zu dem Resultate, dass das Oxyd der Ammoniumbase von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5 \\ C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle O$$

vorlag.

Dieses Resultat stimmt überein mit Beobachtungen von La Coste[1] und Max Möller[2], von denen Ersterer analoge Verbindungen aus dem Jodmethylat des Chinolins und Monobromchinolin, Letzterer aus den Jodalkylaten des Chinaldins erhielt.

Salze des Äthylpapaveriniumoxydes.

Durch Lösen des Äthylpapaveriniumoxydes in verdünnter Salzsäure wurde das Chloräthylat erhalten. Aus der wässerigen Lösung des letzteren wurden nachfolgend beschriebene Salze dargestellt.

Papaverinäthylchlorid, $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl$, bereits von Jahoda[3] durch Schütteln des Bromides mit Chlorsilber dargestellt, wurde durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure erhalten; es sind Krystalle, welche sowohl aus heissem Wasser als auch aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Nach Abdunsten dieser Lösungsmittel scheidet es sich in schönen, weissen, rhombischen Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 80°.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum getrocknet.

0·3325 *g* Substanz gaben 0·1200 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl$
Cl	8·92	8·79

Aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates fiel beim Erwärmen mit Platinchlorid das

Chloroplatinat $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)_2, PtCl_4$, welches schöne, lichtgelb gefärbte Krystalle vorstellt, die aus heissem Wasser in mikroskopischen, tafelförmigen Krystallen erhalten wurden.

1. 0·2385 *g* des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·1000 *g* Wasser, 0·4015 *g* Kohlensäure und 0·0410 *g* Platin.

---

[1] La Coste. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 190.

[2] Max Möller Inauguraldissertation; Halle 1886.

[3] Monatshefte f. Chemie 7, 1886. „Über einige neue Salze des Papaverins."

2. 0·2335 *g* des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·0400 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
C	45·91	—	46·15
H	4·65	—	4·54
Pt	17·19	17·13	17·04

Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$. Es wird durch Vermengen äquivalenter Mengen an Base und Pikrinsäure in kochender alkoholischer Lösung erhalten.

Lichtgelb gefärbte Krystalle, die durch Umkrystallisiren in prismatischen Tafeln erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

0·1850 *g* des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·0825 *g* Wasser und 0·3800 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5C_6H_2(NO_2)_3O$
C	56·00	56·38
H	4·95	4·69

Dichromat $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5)_2Cr_2O_7$. Vermischt man die wässerige Lösung des Chloräthylates mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali, so fällt das Dichromat in gelben Nadeln aus; es ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben, mikroskopischen Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 78°.

0·2920 *g* Substanz gaben 0·0475 *g* Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5)_2Cr_2O_7$
CrO_3	16·05	16·26

Papaverinbenzylchlorid $C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2Cl$. Es wurde durch zehnstündiges Erhitzen der Bestandtheile, in einem mit Luftkühlrohre verbundenen Kolben auf 105°, dargestellt. Bei fünfstündigem Kochen der verdünnten wässerigen Lösung des Additionsproductes mit Ätzkali am Rückflusskühler, schied sich die Base in öligen Tropfen ab und sammelte sich als harzige Masse am Boden des Kolbens an. Die Ausbeute war eine bedeutend geringere als im vorher beschriebenen Falle.

Trotz wiederholten Schüttelns konnte das Harz, das nach Beendigung der Reaction erhalten wurde, nicht in krystallinischen Zustand gebracht werden; dies gelang erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren, der dem Harze durch wiederholtes Kochen mit Wasser entzogenen Base, aus absolutem Alkohol und Abdunsten des Lösungsmittels über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum.

Die Base, deren wässerige Lösung alkalisch reagirt, krystallisirt in langen, zu Haufwerk vereinigten Nadeln; selbe sind in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

0·2200 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·1240 *g* Wasser und 0·5940 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	73·63
H	6·26

Den drei in Betracht zu ziehenden Basen würde folgende procentische Zusammensetzung entsprechen:

	Berechnet für		
	$(C_{20}H_{21}NO_4C_7H_7)_2O$	$C_{20}H_{20}(C_7H_7)NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2 \cdot OH$
C	73·97	75·52	72·48
H	6·39	6·29	6·48

Diese Analyse charakterisirte die Base als Ammoniumoxyd des Benzylchloridadditionsproductes des Papaverins.

Salze des Benzylpapaveriniumoxydes.

Durch Lösen der Base in Äther und Schütteln der Lösung mit verdünnter Salzsäure wird das Chlorobenzylat regenerirt. Aus der wässerigen Lösung des letzteren fällt Platinchlorid das Chloroplatinat, Kaliumbichromat das Dichromat.

Papaverinbenzylchlorid $C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2Cl$, aus der ätherischen Lösung der Base durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure dargestellt, ist in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem als Ausgangsproduct zur Darstellung der Base gewählten Additionsproducte des Papaverins.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man schöne, rasch verwitternde Krystalle, deren Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen ist.

0·2465 *g* Substanz gaben 0·0789 *g* Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2Cl$
Cl	7·93	7·62

Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2Cl)_2PtCl_4$, welches bereits von Dr. Goldschmiedt[1] analysirt und beschrieben ist, fällt beim Versetzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit einer Lösung von Platinchlorid, in der Kochhitze, in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages.

Das Dichromat $(C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2)_2Cr_2O_7$ krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, hellgelb gefärbten mikroskopischen Tafeln.

Es schmilzt bei 85° unter Abscheidung voluminösen Chromoxydes.

0·3865 *g* Substanz gaben 0·0555 *g* Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2)_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3	14·35	14·26

Das Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$, musste, da es leicht verharzt, wiederholt aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt werden, bevor es zur Analyse verwendbar war.

[1] Loco cit.

Nach Abdunsten der Lösungsmittel scheiden sich gelbe mikroskopische Tafeln aus; der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Das Pikrat ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol.

0·2340 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·1044 *g* Wasser und 0·5141 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$
C	59·92	60·18
H	4·95	4·56

Papaverinmethyliodid $C_{20}H_{21}NO_4CH_3J$. Die Substanz wurde durch zwanzigstündiges Erhitzen der Bestandtheile im geschlossenen Rohre auf Wasserbadtemperatur dargestellt. Die Krystallmasse wurde aus Weingeist umkrystallisirt. Ätzkali, nicht aber verdünntes Ammoniak, fällt die Base schon in der Kälte aus der verdünnten wässerigen Lösung des Jodmethylates in gelben, öligen Tropfen, die sich schnell zu amorphen Flocken zusammenballen.

Die Ausbeute ist jedoch bei der Darstellungsweise auf diesem Wege eine erheblich geringere, wie nach der von Claus angegebenen Methode; doch ist letztere dahin zu modificiren, dass das Kochen des Reactionsgemenges, nachdem alles Kalihydrat eingetragen ist, nur noch ganz kurze Zeit, etwa zwanzig Minuten lang, fortzusetzen ist, da so die Zersetzung der gebildeten Base verhindert wird.

30 *g* des Jodmethylates, gelöst in 300 *g* Wasser, werden mit 60 *g* Ätzkali, unter fortwährendem Kochen der Lösung, nach und nach versetzt.

Es bildet sich, unter heftigem Stossen der Flüssigkeit, ein gelb gefärbtes Öl, während die lichtgelbe Färbung der wässerigen Lösung in ein dunkles Grün übergeht. Auch ist Geruch nach Trimethylamin deutlich wahrnehmbar. Nach vollendetem Zusatz des Kalihydrates wurde noch kurze Zeit gekocht, hierauf erkalten gelassen.

Am Boden des Kolbens fand sich unter der wässerigen Mutterlauge ein dunkel gefärbtes Öl, das durch wiederholtes

Umschütteln des Kolbeninhaltes leicht zur vollständigen Krystallisation gebracht werden konnte.

Nach Decantation der Mutterlauge durch ein Faltenfilter wurden die grünlich-gelb gefärbten Krystalle, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus 95%igem Alkohol, analysenrein erhalten.

Ein Versuch, die Mutterlauge zum Zwecke der Gewinnung von allenfalls in Lösung gebliebener Base mit Äther zu extrahiren, blieb ohne erhebliches Resultat.

Eigenthümlich war, dass die bis zur Erschöpfung mit Äther behandelte wässerige Lösung nach kurzem Stehen unter Ausscheidung eines flockigen, rothbraunen Körpers, dessen Menge zu einer Analyse nicht hinreichte, sich dunkelbraun färbte.

Die Ausbeute ist eine gute; der Schmelzpunkt der Base liegt bei 215°. Die neue Base ist leicht in heissem Wasser — die wässerige Lösung reagirt alkalisch — Alkohol und Äther löslich; nach Abdunsten des Alkohols blieben grünlichgelbe, an der Luft verwitternde Krystalle zurück, weshalb von einer Wasserbestimmung abgesehen werden musste. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

1. 0·1930 *g* Substanz gaben 0·1220 *g* Wasser und 0·4795 *g* Kohlensäure.
2. 0·2320 *g* Substanz gaben 0·1350 *g* Wasser und 0·5770 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	67·22	67·80
H	6·99	6·46

Für die drei möglicherweise gebildeten Körper berechnen sich nachstehende Procentzahlen:

	Berechnet für		
	$(C_{20}H_{21}NO_4CH_3)_2O$	$C_{20}H_{20}(CH_3)NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4CH_3OH$
C	69·61	71·38	67·92
H	6·63	6·51	6·73

Diese Analysen ergaben das, mit Rücksicht auf die beiden vorstehend beschriebenen Körper eigenthümliche Resultat, dass in diesem vorliegenden Falle das Ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{21}NO_4CH_3OH$ und nicht das Oxyd sich gebildet hat.

Salze des Methylpapaveriniumhydroxydes.

Das Chlorhydrat $C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl$, durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure dargestellt, stellt nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser lange, weisse krystallinische Nadeln vor.

Der Schmelzpunkt liegt bei 75°.

0·2460 *g* Substanz gaben 0·0909 *g* Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl$
Cl	9·25	9·11

Das Chloroplatinat $\{C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl\}_2$, $PtCl_4$ fällt beim Versetzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in Form eines dichten, weissen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlages, welcher nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine Tafeln vorstellt.

0·2425 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0420 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	17·32	17·42

Das Bichromat $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3)_2Cr_2O_7$ krystallisirt aus heissem Wasser in gelb gefärbten mikroskopischen Nadeln; Schmelzpunkt 85°.

0·2710 *g* Substanz gaben 0·0445 *g* Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3)_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3	16·42	16·54

Das Pikrat $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3)(C_6H_2(NO_2)_3O)$ stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, prachtvolle goldgelbe Tafeln vor.

Der Schmelzpunkt liegt bei 205°.

0·2245 *g* Substanz gaben 0·0950 *g* Wasser und 0·4565 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$
C.....	55·45	55·67
H.....	4·62	4·46

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins, eines Isochinolin-Derivates, sich gegen Kalihydrat ganz ähnlich verhalten, wie die analogen Chinolinverbindungen. Claus und Huëtlin[1] erwähnen beiläufig, dass sich bei anhaltendem Kochen der Halogenadditionsproducte des Papaverins mit Kali- oder Natronhydrat, neue tertiäre alkylirte Basen gebildet hätten, deren Derivate nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden konnten, und deren Platindoppelsalze sämmtlich Krystallwasser zu enthalten schienen.

Dem gegenüber erhielt ich, bei gleicher Behandlung der Additionsproducte des Papaverins mit Halogenalkylen, Basen, die theils dem Ammoniumhydroxyde NX_4OH, theils dem Ammoniumoxyde $(NX_4)_2O$ entsprechen.

Alle diese Körper zeigen deutlich krystallinische Structur; Salzsäure löst sie leicht auf; aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein schön krystallisirendes, wasserfreies Doppelsalz, Kaliumdichromat scheidet sehr beständige krystallinische Dichromate ab.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1575. A. Claus und Huëtlin: Zur Kenntniss des Papaverins.

Untersuchungen über Papaverin

(VIII. Abhandlung)

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narcotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin

von

Dr. G. Goldschmiedt und stud. chem. **O. Ostersetzer.**

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in wässeriger Lösung entsteht, wie der Eine[1] von uns gezeigt hat, neben Anderem auch eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$, welche als identisch mit Hemipinsäure bezeichnet wurde, die von Wöhler[2] als Oxydationsproduct des Narcotins entdeckt worden ist. In der That, vergleicht man die von dem Einen von uns beobachteten Eigenschaften mit jenen, welche von Wöhler selbst und später von zahlreichen anderen Forschern der Hemipinsäure zugeschrieben wurden, so ergibt sich, neben der gleichen Zusammensetzung, in Allem eine so vollständige Übereinstimmung, dass an eine Verschiedenheit der beiden Substanzen nicht gedacht werden konnte, so dass auch von der Darstellung von Derivaten der Säure aus Papaverin abgesehen werden konnte. Dieselbe Substanz hat der Eine von uns auch als

[1] Monatshefte f. Chemie. Bd. VI. S. 381.

[2] Liebig's Ann. Bd. L. S. 17.

Zersetzungsproduct des aus Papaverin erhaltenen sogenannten Hemipinisoimids[1] und dessen Alkylderivaten,[2] mit Kalilauge, sowie als Oxydationsproduct des aus demselben Alkaloide gewonnenen Dimethoxylisochinolins, neben Cinchomeronsäure, beobachtet.

Ein Versuch, auf welchen später noch zurückgekommen werden soll, erregte den Verdacht, dass die beiden Substanzen, trotz der grossen Übereinstimmung ihrer Eigenschaften, dennoch verschieden sein könnten, und wir haben desshalb eine genaue vergleichende Untersuchung der beiden, aus Narcotin und Papaverin dargestellten, Säuren unternommen, die in der That, wie vorgreifend mitgetheilt werden soll, deren Verschiedenheit mit Sicherheit ergab.

Um die grosse Übereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Substanzen, wie diese sich einerseits aus den in der Literatur vorliegenden Angaben über die Narcotin-Hemipinsäure entnehmen liessen, anderseits aus dem von Goldschmiedt studierten Verhalten der isomeren Säure aus Papaverin ergeben, klar hervortreten zu lassen, soll das einschlägige Materiale kurz mitgetheilt werden.

Wöhler[3] beschreibt die Hemipinsäure als sehr regelmässig in farblosen, geschobenen Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirend. Krystallwassergehalt = 2 Mol. schon unter 100° entweichend. Schmelzpunkt 180°. In Blättern sublimirbar. Das Blei und Silbersalz sind weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Blyth[4] beobachtete grosse, flache Rhomboëder, durch rasches Umkrystallisiren in Form rhombischer Prismen zu erhalten. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Blei-, Silber- und Eisensalzen unlösliche Salze. Die Farbe des hemipinsauren Eisenoxyds bezeichnet er als orangegelb. Schmelzpunkt wird nicht angegeben.

---

[1] Monatshefte f. Chemie. Bd. VIII. S. 517.
[2] Monatshefte f. Chemie. Bd. IX. S. 327 u. f.
[3] L. c.
[4] Liebig's Ann. Bd. L. S. 43.

Andersen[1] macht keine Angaben, er reinigt die Säure durch Fällen mit Bleizucker und Zerlegen des unlöslichen Salzes mit Schwefelwasserstoff.

Beckett und Wright[2] sollen, wie Wegscheider und Schmidt angeben, den Schmelzpunkt 182° gefunden haben; deren Originalabhandlung ist uns nicht zugänglich. Beim Erhitzen der Säure auf 180° entsteht nach Jenen das bei 166 bis 167° schmelzende Anhydrid. Beim Erhitzen mit Ätzkali entsteht Protocatechusäure.

Liechti[3], der die Hemipinsäure zum Ausgangspunkte einer Untersuchung gemacht hat, sagt nichts über deren Eigenschaften.

Mathiessen und Forster[4], Mathiessen[5], und Mathiessen und Wright[6] machen in ihren Abhandlungen keine Mittheilung über Hemipinsäure, welche zu deren Erkennung verwerthbar wäre, selbst die Angabe des Schmelzpunktes fehlt. Mathiessen und Forster führen nur an, dass die genannte Säure je nach Umständen mit $^1/_2$, mit 1 oder $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser krystallisire. Die beiden ersten Modificationen sind von V. v. Lang[7] krystallographisch untersucht worden.

Wegscheider[8] findet den Schmelzpunkt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 175 bis 179° liegend, den des reinen Anhydrids bei 169°. Er beobachtet auf Zusatz von Eisenchlorid einen hellgelbbraunen Niederschlag, von Bleizucker eine weisse Fällung, die sich im Überschusse leicht löst und beim Kochen der Flüssigkeit wieder ausfällt. Silbernitrat erzeugt, nach ihm, in der Kälte keinen Niederschlag, kocht man aber, so fällt entweder sofort oder nach dem Erkalten ein schweres weisses Pulver aus.

Liebermann[9] gibt den Schmelzpunkt 180 bis 181° an.

---

[1] Liebig's Ann. Bd. LXXXVI. S. 194.
[2] Jahresbericht 1876. S. 806.
[3] Liebig's Ann. Suppl. Bd. VII. S. 150.
[4] Liebig's Ann. Suppl. Bd. I. S. 330, II. S. 377, V. S. 332.
[5] Liebig's Ann. Suppl. Bd. VII. S. 59.
[6] Liebig's Ann. Suppl. Bd. VII. S. 63.
[7] Jahresbericht 1887, S. 520.
[8] Monatshefte f. Chemie. Bd. III. S. 351.
[9] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. S. 2279.

Grüne[1] beobachtet an der Säure Verflüssigung bei 180°, an dem Anhydrid bei 167°, und sagt ebenfalls, dass ds Blei- und Silbersalz unlöslich sind.

Auf Grundlage dieser zahlreichen Daten über die Hemipinsäure gelangt man zu der Vorstellung, dass dieselbe in Prismen krystallisire, je nach Umständen mit $^1/_2$, mit 1, 2 oder $2^1/_2$ Molekülen Wasser, dass sie zwischen 175 und 182° unter Aufschäumen schmelze, hiebei ein bei 166 bis 169° schmelzendes Anhydrid liefernd, und dass die wässerige Lösung der Säure mit Eisenchlorid einen orangegelben oder hellgelbbraunen Niederschlag gebe, dass ferner das Silber und Bleisalz unlöslich sind.

Dem seien die von Goldschmiedt[2] an der Säure gleicher Zusammensetzung aus Papaverin gemachten Beobachtungen an die Seite gesetzt.

Die Säure krystallisirt in Nadeln oder glasharten Prismen. Bleizucker gibt mit der wässerigen Lösung einen im Überschuss des Fällungsmittels löslichen, weissen, gelatinösen Niederschlag, Silbernitrat einen ähnlichen, der beim Erhitzen verschwindet, nach dem Erkalten sich wieder als schweres krystallinisches Präcipitat abscheidet. Eisenchlorid erzeugt einen gelbrothen Niederschlag. Die Säure sublimirt in Blättern, deren Schmelzpunkt unter (circa) 170° liegt. Nach längerem Erhitzen der Säure in einer Eprouvette schmilzt der Rückstand bei 166 bis 167°. Die Säure selbst schmilzt bei 179 bis 182°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens.

Es dürfte in Anbetracht der hochgradigen Übereinstimmung der, an aus Papaverin dargestellter Säure, beobachteten Eigenschaften, mit den zahlreichen, sich nahezu deckenden Angaben einer Reihe namhafter Forscher über die Hemipinsäure aus Narcotin, beinahe selbstverständlich, zum mindesten aber begreiflich erscheinen, dass der Eine[3] von uns auch dann noch an der Identität der beiden Substanzen festhielt, als E. Schmidt u. Schilbach[4] bekannt machten, dass sie aus Berberin eine

---

[1] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. S. 230.

[2] Monatshefte f. Chemie. VI. Bd. S. 381, VIII. Bd. S. 514 u. IX. Bd. S. 344.

[3] Monatshefte f. Chemie. Bd. VIII. S. 516.

[4] Archiv f. Pharmacie. Bd. 225. S. 164 u. f.

Säure $C_{10} H_{10} O_6$ dargestellt haben, welche in jeder Beziehung sich ganz so verhalte wie Hemipinsäure und nur darin sich von derselben unterscheide, dass ihr Schmelzpunkt anstatt bei 180 bis 182°, bei 160 bis 161° liege. Die genannten Forscher sahen sich hiedurch veranlasst, reine Hemipinsäure aus Narcotin darzustellen und beobachteten auch an dieser den Schmelzpunkt von 160 bis 161°.

Erst, wie bereits angedeutet, eine vereinzelte Beobachtung, die gelegentlich gemacht wurde, liess einen genauen Vergleich der beiden in Rede stehenden Säuren nothwendig erscheinen.

Hemipinsäure aus Narcotin.[1]

Zur Darstellung der Hemipinsäure wurde zunächst nach der Vorschrift, die Mathiessen und Forster[2] gegeben haben, Narcotin mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt und die entstandene Opiansäure dann nach Wegscheider's[3] Angaben durch Behandlung mit Aetzkali in Hemipinsäure umgewandelt.

Viel vortheilhafter ist es jedoch, insofern als die Operation geringere Mühe macht und bedeutend bessere Ausbeute an sofort reiner Hemipinsäure liefert, die Opiansäure durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in Liebermann's[4] Opianoxymsäureanhydrid zu verwandeln und dieses durch Kochen mit Kalilauge zu zersetzen. Der angesäuerten Flüssigkeit entzieht Aether reine Hemipinsäure.

Dieses Verfahren ist derzeit weitaus die beste Darstellungsmethode für Hemipinsäure und man kann auf diese Weise in kürzester Zeit aus Narcotin grosse Mengen Hemipinsäure in reinstem Zustande bereiten.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in schönen, farblosen, wasserhellen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Die Substanz wurde im Capillarröhrchen im Schultz'schen Apparat erhitzt; gleichviel ob dieselbe vorher bei 100° getrocknet worden

---

[1] Bis zur Ausführung dieser Versuche hatte ich Hemipinsäure aus Narcotin nie in Händen. Goldschmiedt.

[2] Liebig's Ann., Suppl. Bd. I, S. 332.

[3] Monatshefte f. Chemie. Bd. IV. S. 270.

[4] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. 2278.

war oder Krystallwasser enthielt, zeigte sie folgendes Verhalten: Wenn die Erhitzung rasch erfolgt, mit voller Flamme eines Bunsenbrenners, so verflüssigt sich die Substanz bei 172 bis 175° unter stürmischer Zersetzung, wird hingegen sehr langsam mit einer kleinen Flamme erhitzt, so verflüssigt sich die Substanz schon bei 160 bis 161° und das Aufschäumen ist weit weniger energisch. Der Versuch wurde sehr oft wiederholt und immer, wenn danach gestrebt wurde, die untere Temperaturgrenze für die Verflüssigung nicht zu überschreiten, gefunden, dass die Probe bei 160 bis 161° ganz geschmolzen war. Hingegen gelingt es leicht bis zur bereits genannten oberen Grenze von 175° durch mehr oder weniger rasches Erwärmen jeden beliebigen Schmelzpunkt zu beobachten. Wir halten es auch durchaus nicht für ausgeschlossen, dass, wenn etwa durch Anwendung einer grösseren Flamme noch rascher erhitzt würde, als es bei unseren Versuchen geschah, auch jene Temperaturen (180 bis 182°) als Schmelzpunkte der Hemipinsäure erscheinen würden, welche die citirten Forscher derselben zuschreiben.

Ein ähnliches Verhalten zeigt übrigens auch die Phtalsäure, für welche ja bekanntlich die Schmelzpunktangaben zwischen 184° und 213°, also zwischen noch weiteren Grenzen, schwanken.

Von der Reinheit der Säure überzeugten wir uns durch eine Analyse:

0·2451 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4761 *g* Kohlensäure und 0·1022 *g* Wasser:

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C . . . 52·97	53·10
H . . . 4·58	4·42

Um dem Vorwurfe zu begegnen, es könnte der Schmelzpunkt der Hemipinsäure durch geringe Verunreinigungen, die in der procentischen Zusammensetzung keine merkliche Änderung herbeiführen, herabgedrückt sein, haben wir nachstehende Versuche ausgeführt:

1. Die gesammte Menge unserer Hemipinsäure wurde zehnmal nacheinander aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erste wie die letzte Krystallisation, zeigte unter denselben Bedingungen

genau das oben beschriebene Verhalten und dies war nicht nur der Fall mit den zuerst ausgefallenen Fractionen, sondern auch mit allen nachfolgenden.

2. Ein Theil der nach (1.) gereinigten Säure wurde durch Erhitzen auf 170° in das bei 166 bis 167° schmelzende Anhydrid umgewandelt und dieses im Wasserstoffstrome sublimirt. Das Sublimat, das denselben Schmelzpunkt hatte, wurde aus Benzol umkrystallisirt, wodurch auch keine Änderung im Schmelzpunkt stattfand. Das so behandelte Anhydrid wurde nun in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung angesäuert und die zurückgebildete Säure durch Äther extrahirt. Der Rückstand vom Ätherauszuge, aus Wasser umkrystallisirt, zeigte im Schmelzpunktbestimmungs-Apparate genau das bei der ursprünglichen Substanz geschilderte Verhalten.

3. Hemipinsäure wurde in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der entstandene Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Entfernen des Schwefelbleies durch Filtration wurde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes aufgekocht und die freie Säure zur Krystallisation gebracht. Auch diese Behandlung war ohne Einfluss auf das Verhalten der Substanz beim Erhitzen.

Es ist somit sichergestellt, dass Schmidt's und Schilbach's, an Hemipinsäure aus Berberin wie aus Narcotin gemachte Beobachtung vollkommen richtig ist, dass demnach die untere Temperaturgrenze für die Verflüssigung dieser Säure thatsächlich bei 160 bis 161° liegt.

Wir sind jedoch der Ansicht, dass von einem eigentlichen Schmelzpunkte hier nicht die Rede sein könne, dass hier vielmehr nur der Zersetzungspunkt in Betracht kömmt, welcher kein fixer ist und nicht genau bestimmt werden kann, weil er eben von der Dauer des Temperatureinflusses und anderen Verhältnissen zu sehr abhängig ist. Man kann auch wirklich schon bei 140° ein Zerfallen der Säure in ihr Anhydrid und Wasser beobachten, wenn man eine Probe derselben auf einem mit Trichterchen bedeckten Uhrgläschen in einem Trockenschranke durch längere Zeit auf der genannten Temperatur erhält. Das Trichterchen ist schliesslich ganz erfüllt von den bei 166 bis 167° schmelzenden

Nädelchen des Anhydrids, ohne dass Schmelzung der Masse erfolgt wäre. Die Temperatur, bei welcher sich Hemipinsäure verflüssigt, ist aber ausserdem auch abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher das bei der Anhydridbildung entstehende Wasser entfernt wird. Hievon haben wir uns durch folgende Versuche überzeugt.

Eine Probe der reinen, bei 100° getrockneten Säure[1] wurde in einer kurzen, beiderseits zugeschmolzenen Capillare sehr langsam mit kleiner Flamme erhitzt; sie schmolz schon bei 156 bis 158°. Das Aufschäumen kaum merklich.

Eine zweite Probe derselben Substanz wurde unter den gleichen Bedingungen in einer Capillare erhitzt, welche während der ganzen Dauer des Versuches mit der Wasserluftpumpe evacuirt wurde.

Die ersten Spuren von Sinterung, offenbar in Folge der Sublimation bereits gebildeten Anhydrids, erfolgte bei 158°, die vollständige Verflüssigung der Substanz aber erst bei 164·5°. Bei einem zweiten, gleichen Versuche wurde 163·5° beobachtet, und dieselbe Differenz der Schmelzpunkte zeigte sich auch, als Eine Probe im beiderseits geschlossenen und Eine in der evacuirten Capillare gleichzeitig nebeneinander erwärmt wurden.

Wenn der Schmelzpunkt des Anhydrids nicht so nahe dem Zersetzungspunkte des Hydrates gelegen wäre, so würde dieses sich, wie wir meinen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Der Erstarrungspunkt des Anhydrides ist ein sehr verschiedener; es wurden hiefür bei verschiedenen Beobachtungen Temperaturen von 100 bis 149° abgelesen.

Wöhler gibt an, dass seine Hemipinsäure 2 Moleküle Krystallwasser enthalten habe, während Mathiessen und Forster je nach Umständen $^1/_2$, 1 oder $2^1/_2$ Moleküle beobachtet haben, und Schmidt sowohl für die Säure aus Berberin als aus Narcotin den Gehalt im Betrage von 2 Molekülen bestimmte; denselben Wassergehalt haben auch wir stets beobachtet; allerdings haben wir uns nicht bemüht, die Bedingungen zu ermitteln, unter wel-

---

[1] Die krystallwasserhältige Säure schmilzt in beiderseits geschlossener Capillare schon wenig über 100°.

chen die Säure etwa mit anderem Wassergehalte krystallisiren würde.

I. 0·5543 *g* Substanz aus kalt gesättigter Lösung erhalten und nach mehrstündigem Liegen an der Luft gewogen, verloren bei 100° 0·0772 *g* an Gewicht.

II. 0·3130 *g* derselben Substanz, nach 24 Stunden gewogen, verloren bei 100° 0·0377 *g* an Gewicht.

III. 0·5712 *g* Substanz verloren unter denselben Bedingungen wie im Versuche I 0·0755 *g* an Gewicht.

IV. 0·3782 *g* Substanz aus verdünnter Lösung, nach langem Stehen auskrystallisirt, verloren bei 100° 0·0522 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6+2H_2O$
	I	II	III	IV	
H_2O ...	13·92	12·07	13·22	13·80	13·74

Herrn Dr. Brezina wurden Krystalle von jener Krystallisation, welche zur Bestimmung III verwendet worden war, zur Untersuchung übergeben. Er hatte die Freundlichkeit, uns Nachstehendes über dieselben mitzutheilen:

„System: Monoklin.

Die gemessenen Winkel stimmen mit solchen der von v. Lang gemessenen Säure mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser überein.

Winkel:	Brezina	v. Lang
a c	87° 33	87° 20
a r	40 10	39 18
c n	56 36	56 20.“

Das Verhalten der Säure gegen Metallsalzlösungen wurde an einer Lösung derselben, welche 1 Procent wasserfreier Säure enthielt, studirt:

Eisenchlorid, und zwar ein Tropfen einer concentrirten Lösung, erzeugt in 2 cm^3 der Säurelösung einen Niederschlag, dessen Farbe, nach dem Urtheile verschiedener Beobachter, der Reihe 5 (Orange, erster Übergang nach Gelb), und zwar der Nuance *n* bis *o* von Radde's[1] internationaler Farbenscala entspricht.

[1] Société stenochromique, Verlag Otto Radde, Hamburg.

Silbernitrat erzeugt bei geringem Zusatze des Reagens weder in der Kälte noch beim Kochen, bei etwas grösserem nur beim Kochen, bei grossem Überschusse schon in der Kälte einen weissen, krystallinischen, am Lichte beständigen Niederschlag.

Bleizucker, tropfenweise zugesetzt, gibt einen gelatinösen Niederschlag, der beim Schütteln verschwindet, bis eine gewisse Menge hinzugefügt worden ist. Wenn diese Grenze erreicht ist, wird auch durch einen grossen Überschuss des Fällungsmittels der Niederschlag nicht mehr in Lösung gebracht. Fügt man jedoch zu derselben Säurelösung auf einmal eine grössere Menge Bleiacetat, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der durch sofortigen weiteren Zusatz, leicht schon in der Kälte in Lösung gebracht werden kann. Nach längerem Kochen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein krystallinisches Bleisalz ab.

Kupferacetat und Chlorbarium geben weder in der Kälte noch beim Kochen einen Niederschlag.

Aethylhemipinimid.

Reine Hemipinsäure wurde in wässerigem Äthylamin aufgelöst, die Lösung in einem Retörtchen zur Trockene eingedampft und der Rückstand destillirt. Das Destillat schmilzt bei 96° und zeigt alle Eigenschaften des Aethylhemipinimids, welches von Liebermann[1] auf demselben Wege und auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Hemipinimidkalium dargestellt worden ist.

Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin.

Die Zusammensetzung der Säure im Sinne obiger Formel ist durch zwei Analysen erwiesen, von welchen I. durch Oxydation des Papaverins direct erhaltene Substanz betrifft, während II. sich auf die durch Verseifung des sogenannten Hemipinisoimids gewonnene bezieht.

Die Analysen seien hier nochmals aufgeführt:

I.[2] 0·2298 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4505 *g* Kohlensäure und 0·1020 *g* Wasser.

---

[1] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Bd. XIX. S. 2282.

[2] Monatshefte f. Chemie. Bd. VI. S. 381.

II.[1] 0·2546 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4959 *g* Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
	I	II	
C	53·46	53·12	53·10
H	4·93	4·38	4·42

Ausserdem liegt noch eine Methoxylbestimmung vor, welche Zeisel[2] anlässlich der Erprobung seiner seither vielfach bewährten, ausgezeichneten Methode, mit von Goldschmiedt dargestellter Substanz ausgeführt hat.

0·2364 *g* Substanz gaben 0·4858 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$
OCH_3 27·17	27·43

Wir fügen nun noch eine Analyse des Silbersalzes bei, welches durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten wurde, der mit Wasser gewaschen wurde. Das Salz enthält kein Krystallwasser, denn es erleidet im lufttrockenen Zustande auf 100° erhitzt, keinen Gewichtsverlust.

0·1510 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0742 *g* Silber.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_6Ag_2$
Ag 49·14	49·09

Wir haben unter Einhaltung möglichst identischer Bedingungen, wie bei Hemipinsäure aus Narcotin, auch Schmelzpunktbestimmungen mit dieser Säure ausgeführt. Bei sehr langsamem Erhitzen, wenn danach gestrebt wurde, die untere Temperaturgrenze für das Verflüssigen nicht zu überschreiten, war die Substanz immer bei 174 bis 175° ganz flüssig. Sie fängt aber schon früher an etwas zu sintern. Wird auf diese Art erhitzt, so

[1] Monatshefte f. Chemie. Bd. VIII. S. 517.

[2] Monatshefte f. Chemie. Bd. VI. S. 995.

ist auch hier das Aufschäumen ein weniger energisches, als wenn rasch erwärmt wird. Wenn mit mässiger Flamme, so wie es gewöhnlich bei Schmelzpunktbestimmungen zu geschehen pflegt, geheizt wird, beobachtet man immer dieselben Schmelzpunkte, wie sie der Eine von uns früher angegeben (179 bis 182°) und dabei heftiges Aufschäumen; durch sehr rasches Erwärmen, kann aber der scheinbare Schmelzpunkt noch höher hinaufgetrieben werden, bis über 190°.

Es liegen also hier ganz analoge Verhältnisse vor, wie bei der Säure aus Narcotin. Auch hier kann, wie bei dieser, schon bei 140° der Zerfall in Anhydrid und Wasser beobachtet werden und durch Erwärmen der Probe in beiderseits geschlossener Capillare der Schmelzpunkt nicht unmerklich herabgedrückt werden. Es findet unter diesen Umständen Verflüssigung bei 172 bis $173^1/_2$° statt. Eine gleichzeitig erhitzte Probe derselben Substanz in offener Capillare, schmilzt bei 174 bis 175°.

An diesem Verhalten wurde nichts geändert durch häufiges Umkrystallisiren der Säure aus Wasser, durch Umwandlung in Anhydrid und Rückbildung der Säure bei Behandlung mit Kalihydrat oder durch Überführung in das Bleisalz und Wiederabscheidung der Säure. Die Substanz ist also absolut rein gewesen.

Die von dem Einen von uns gemachte Angabe über den Schmelzpunkt des Anhydrids, bedarf insofern einer Correctur, als wir uns nun überzeugt haben, dass das durch wiederholte Sublimation gereinigte Anhydrid bei 175° schmilzt, schon um 170° aber, zu sintern beginnt. Erhitzt man die bei 100° getrocknete Säure auf einem Uhrgläschen, das mit einem Trichterchen bedeckt ist, vorsichtig bis zum Schmelzen, so findet heftiges Aufschäumen statt und der Trichter beschlägt sich mit Wassertröpfchen. Vertauscht man denselben nun gegen einen trockenen Trichter, so erfüllt sich derselbe mit einem Sublimat von blendend weissen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen, manchmal aber mit langen Nadeln, die dem Phtalsäureanhydrid täuschend ähnlich sind.

Die Säure aus Papaverin ist in Wasser schwerer löslich als Hemipinsäure aus Narcotin. Sie krystallisirt aus heiss concentrirter Lösung in zu Rosetten vereinigten, wasserfreien Nadeln,

aus verdünnterer Lösung in glasharten starken Prismen, welche 2 bis 3 Millimeter Länge erreichen, 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Manchmal erhält man auch kurze, kleine Prismen mit nur 1 Molekül Krystallwasser.

I. 0·6305 *g* Substanz, aus kalt gesättigter Lösung abgeschieden, nach 24stündigem Liegen an der Luft gewogen, verloren bei 100° 0·0803 *g* an Gewicht.

II. 0·4587 *g* Substanz verloren unter gleichen Bedingungen 0·0559 *g* an Gewicht.

III. 0·5913 *g* Substanz, aus verdünnter Lösung über Schwefelsäure auskrystallisirt, verloren nach halbstündigem Liegen auf der Thonplatte gewogen, 0·0510 *g* an Gewicht.

IV. 0·1633 *g* derselben Substanz, nach einstündigem Liegen gewogen, verloren 0·0120 *g* an Gewicht.

V. 0·2991 *g* aus heissgesättigter Lösung ausgeschiedener Substanz verloren, nach halbstündigem Liegen an der Luft gewogen, 0·0015 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen

	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
H_2O	12·73	12·18	8·62	7·34	0·50

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$	
	$+H_2O$	$+2H_2O$
	7·37	13·74

Von den zur Bestimmung I. benützten Krystallen wurde eine Probe Herrn Dr. Brezina zur Untersuchung übergeben, dem wir für nachstehende Mittheilung über dieselben zu Dank verpflichtet sind:

„System: Rhombisch.
Elemente: $a : b = 0 \cdot 3653 : 1$
Formen: *b* (010), *c* (001), *m* (110).
Winkel:

b m	(010)	(110)	69° 56
m m' . . .	(110)	($\bar{1}$10)	40° 8.“

Die wässerige einprocentige Lösung der bei 100° getrockneten Säure zeigt gegen Metallsalzlösungen folgendes Verhalten:

Eisenchlorid, und zwar ein Tropfen einer concentrirten Lösung, gibt, 2 cm^3 der Säurelösung zugesetzt, einen Niederschlag, der, nach dem Urtheile mehrerer Beobachter, bezüglich seiner Farbe der Reihe 3 (Zinnober, zweiter Übergang nach Orange), Nuance k—l, von Radde's Farbenscala entspricht.

Silbernitrat, in geringer Menge zugesetzt, erzeugt einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten wieder abscheidet; unter Mikroskop erkennt man, dass er aus Nadeln besteht; fügt man viel des Reagens zu, so erscheint der Niederschlag in Gestalt sich leicht zu Boden senkender, schwerer löslicher, unter Mikroskop regelmässiger, rhombischer Blättchen. Bei gewissen Mengenverhältnissen werden beide Krystallarten nebeneinander gebildet. Die Niederschläge sind lichtbeständig.

Bleizucker. Auf tropfenweisen Zusatz entsteht ein weisser, gelatinöser Niederschlag, beim Schütteln verschwindend, bis zu einer gewissen Grenze, nach welcher der Niederschlag, auch bei grossem Überschuss des Fällungsmittels, ein bleibender ist. Gibt man eine grössere Quantität Bleiacetat auf einmal zur Säurelösung, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der bei sofortigem Zusatze eines grösseren Überschusses des Fällungsmittels, in der Kälte bis auf eine geringe Trübung, bei gelindem Erwärmen völlig verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab.

Kupferacetat und Bariumchlorid geben weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung.

Aethylimid der Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin.

Die Lösung der Säure in wässerigem Äthylamin wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand über freiem Feuer destillirt. Das gelblichgrün gefärbte Destillat schmilzt bei 225°. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem die Substanz ziemlich schwer löslich ist, ist sie farblos und schmilzt bei 230°. Goldschmiedt[1] fand für das, durch Oxydation des Papaverinäthyl-

[1] Monatshefte f. Chemie. Bd. IX. S. 339.

bromids erhaltene, Äthylimid 226 bis 227°. Die Analyse ergab die Procentzahlen, welche von der Formel desselben gefordert werden.

0·2173 *g* Substanz gaben 0·4905 *g* Kohlensäure und 0·1050 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$
C	61·56	61·28
H	5·40	5·53

Dieser Versuch war es eben, der den am Eingange dieser Abhandlung berührten Verdacht rege machte, dass die beiden Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ verschiedener Provenienz, nicht identisch sein könnten. Eine Entscheidung über diese Frage konnte aber, auf Grund dieser Beobachtung allein, nicht getroffen werden, da bei Körpern dieser Classe Umlagerungen in isomere Verbindungen wiederholt beobachtet worden sind.

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist, dass die beiden Säuren miteinander nicht identisch sind. Um nun einerseits die grosse Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften, anderseits aber die festgestellten Verschiedenheiten in ihrem Verhalten, die zur Unterscheidung der Substanzen dienen, besser hervortreten zu lassen, sollen die sich auf die beiden Säuren beziehenden Resultate unserer Arbeit in tabellarischer Form nebeneinandergestellt werden:

	Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narcotin (Hemipinsäure)	Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin.
Modification mit 2 Mol. H_2O	Monoklin	Rhombisch
Niederste Temperatur bei der Verflüssigung eintritt: In offener Capillare	160—161°	174—175°
In beiderseits geschlossener Capillare	156—158°	172—173·5°
Höchster Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen	182°	194°
Schmelzpunkt des Anhydrids	166—167°	175°
Einprocentige Lösung gibt mit $FeCl_3$	Orangegelben Niederschlag (Radde's Scala 5, n—o)	Zinnoberorange-Niederschlag (Radde's Scala 3, k—l)
„ „ „ „ $AgNO_3$: Bei geringem Zusatz	Keinen Niederschlag	Schon in der Kälte krystallinischen Niederschlag (Nadeln), beim Kochen löslich, in der Kälte wieder ausfallend.
„ grösserem „	Beim Kochen krystallinischen Niederschlag (Blättchen), schwer löslich	Krystallinischen Niederschlag (rhombische Blättchen), schwerer löslich.
„ grossem Überschusse	Schon in der Kälte krystallinischen Niederschlag	
Einprocentige Lösung gibt mit Bleizucker: Bei tropfenweisen Zusatz	Gelatinösen Niederschlag bis zu einem Maximum des Zusatzes beim Schütteln löslich, dann selbst bei grossem Überschusse bleibend	Wie nebenstehend.
„ grösserem Zusatze auf einmal	Niederschlag	Niederschlag.
„ nachfolgendem Zusatze eines Überschusses	Leicht löslich, beim Kochen krystallinischen Niederschlag	Bis auf geringe Trübung löslich, bei gelindem Erwärmen ganz löslich. Beim Kochen krystallinischen Niederschlag.
Schmelzpunkt des Äthylimids	96°	230°
Silbersalz	Wasserfrei	Wasserfrei.

Untersuchungen über Papaverin

(IX. Abhandlung)

von

Dr. **Guido Goldschmiedt.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

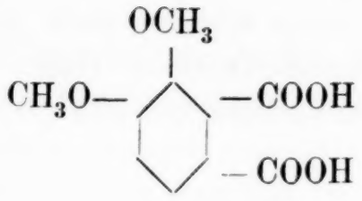
Die Constitution der Säure $C_{10}H_{10}O_6$.

Nachdem in vorstehender Abhandlung festgestellt worden war, dass die vom Narcotin abstammende Hemipinsäure nicht identisch ist mit der Säure gleicher Zusammensetzung, die ich aus dem Papaverin erhalten hatte, war es nothwendig, die Constitution dieser letzteren zu ermitteln. Die Säure ist jedenfalls eine Dimethoxylortophtalsäure und unterscheidet sich daher von Hemipinsäure nur durch die Stellung der Methoxyle.

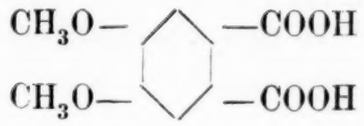
Dass sie in der That ein Derivat der Ortho- und nicht etwa der Iso- oder Terephtalsäure ist, geht aus verschiedenen Umständen zweifellos hervor. Dafür spricht vor Allem die Leichtigkeit, mit welcher sie in ihr Anhydrid und Imid überführt werden kann, ihr Entstehen aus einem Isochinolinderivat und, wie ich jetzt auch gefunden habe, die Thatsache, dass sie mit Resorcin erhitzt, leicht die Fluorescinreaction gibt. Die zu lösende Aufgabe beschränkt sich daher auf die Ermittlung der relativen Stellung der zwei Methoxylgruppen.

Zieht man in Erwägung, wie gross die Anzahl der möglichen Isomeriefälle von Dymethoxylorthophtalsäuren ist, so ergibt sich, dass derselben nur vier sind, deren Structur durch nachstehende Schemata veranschaulicht werden:

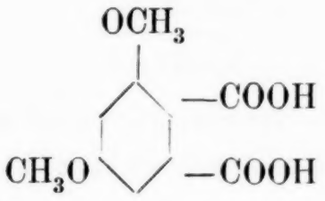
I.



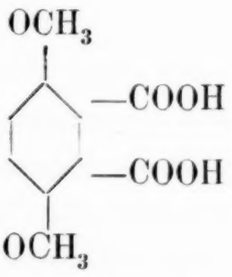
II.



III.



IV.



Wegscheider's Untersuchungen haben ergeben, dass der Hemipinsäure aus Narcotin, die durch I. gegebene Constitution zukommt; von den drei übrigen möglichen Fällen liegt je Einem Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon zu Grunde und es ist daher klar, dass die Constitution meiner Säure sichergestellt ist, sobald es gelingt, aus ihr eines der drei Dioxybenzole oder auch nur eine der sechs möglichen Dioxybenzoesäuren darzustellen, deren Structur genau bekannt ist.

Zu diesem Zwecke wurde eine kleine Quantität der aus dem Imid[1] dargestellten Säure $C_{10}H_{10}O_6$ mit Ätzkali geschmolzen, bis die Masse klar geflossen war, die Schmelze, die sich kaum gefärbt hatte, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und fünfmal mit Äther ausgeschüttelt.

Von den vereinigten Ätherextracten wurde das Lösungsmittel abdestillirt; es bleibt eine nur wenig gefärbte Krystallmasse zurück, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die beim Erkalten anschiessenden Nadeln schmelzen bei 195—196°. Die wässerige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid eine tief smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz verdünnter Sodalösung successive blau, violett und schliesslich roth wird. Bleiacetat erzeugt einen weissen, flockigen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort reducirt. Die Substanz ist demnach Proto-

[1] Dies geschah um die Möglichkeit einer Verunreinigung mit auch nur Spuren von Veratrumsäure auszuschliessen.

catechusäure. Die krystallisirte Säure erleidet auch wirklich den für Ein Molekül Wasser geforderten Trockenverlust:

0·1320*g* lufttrockene Substanz verloren bei 103° 0·0140*g* an Gewicht.

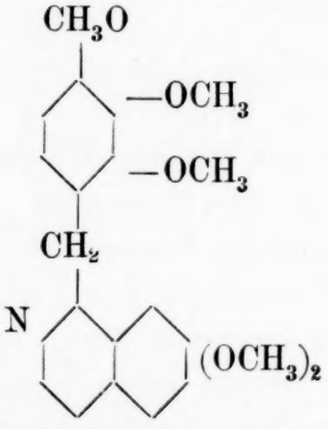
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
H_2O.....	10·60	10·46

Beim Sublimiren zersetzt sich die Substanz und das Sublimat zeigt die Eigenschaften des Brenzcatechins.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin die Structur besitzt, welche obige mit II. bezeichnete Formel ausdrückt. Da der für eine solche Säure geeignetste Name, Isohemipinsäure, bereits für ein isomeres Derivat der Isophtalsäure in Anspruch genommen ist, will ich die Säure aus Papaverin Metahemipinsäure[1] nennen. Dementsprechend muss nun die Substanz, die ich früher „vorläufig" mit dem Namen Hemipinisoimid bezeichnete, jetzt Metahemipinimid genannt werden, während meine Hemipinaminsäuren jetzt auch Metahemipinaminsäuren heissen müssen. Die Metahemipinsäure wird eingehender untersucht werden.

Die Structur des Papaverins.

In der VII. Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Structur des Papaverins nachstehendem Schema entspricht:



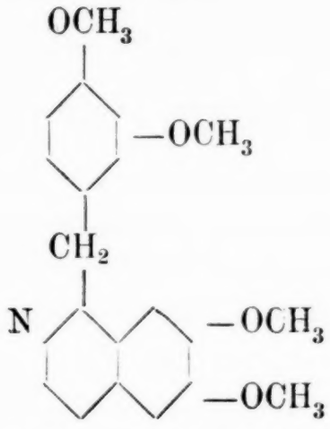
in welchem die relative Stellung der, dem Isochinolinkerne angehörenden, zwei Methoxyle noch unbestimmt ist. Solange die

[1] Das „Meta" soll selbstverständlich hier keine Andeutung über die Constitution geben.

Verschiedenheit der beiden Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narcotin und Papaverin nicht erwiesen war, musste gerade jene Stellung derselben, welche sich jetzt als die richtige herausgestellt hat, ausgeschlossen werden. Da nun sicher ist, dass in der Metahemipinsäure die Seitenketten die Stellung

$$(COOH : COOH : OCH_3 : OCH_3) = (1 : 2 : 4 : 5)$$

einnehmen, so ist dieselbe Stellung der Methoxyle zu jenen Kohlenstoffen des Isochinolins, welche bei der Oxydation in Carboxylgruppen übergehen, erwiesen und die Structurformel des Papaverins erhält nun endgiltig nachstehende Gestalt:



Hiemit ist die Aufgabe, welche ich mir vor fünf Jahren, als ich die „Untersuchungen über Papaverin“ in Angriff nahm, gestellt hatte, nämlich die Structur dieses Alkaloids aufzuklären vollständig gelöst. Consequenter Weise liegt es mir nun ob, die Synthese desselben anzustreben.

---

catechusäure. Die krystallisirte Säure erleidet auch wirklich den für Ein Molekül Wasser geforderten Trockenverlust:

0·1320*g* lufttrockene Substanz verloren bei 103° 0·0140*g* an Gewicht.

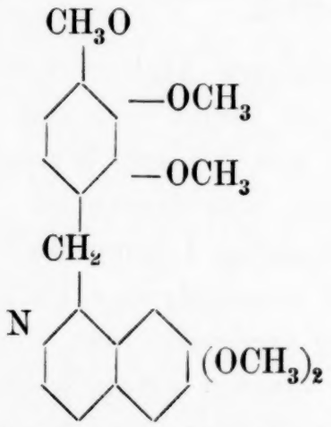
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
H_2O.....	10·60	10·46

Beim Sublimiren zersetzt sich die Substanz und das Sublimat zeigt die Eigenschaften des Brenzcatechins.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin die Structur besitzt, welche obige mit II. bezeichnete Formel ausdrückt. Da der für eine solche Säure geeignetste Name, Isohemipinsäure, bereits für ein isomeres Derivat der Isophtalsäure in Anspruch genommen ist, will ich die Säure aus Papaverin Metahemipinsäure[1] nennen. Dementsprechend muss nun die Substanz, die ich früher „vorläufig" mit dem Namen Hemipinisoimid bezeichnete, jetzt Metahemipinimid genannt werden, während meine Hemipinaminsäuren jetzt auch Metahemipinaminsäuren heissen müssen. Die Metahemipinsäure wird eingehender untersucht werden.

Die Structur des Papaverins.

In der VII. Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Structur des Papaverins nachstehendem Schema entspricht:



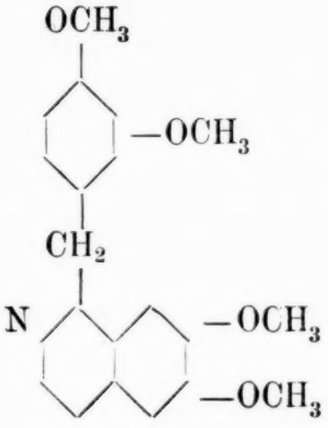
in welchem die relative Stellung der, dem Isochinolinkerne angehörenden, zwei Methoxyle noch unbestimmt ist. Solange die

[1] Das „Meta" soll selbstverständlich hier keine Andeutung über die Constitution geben.

Verschiedenheit der beiden Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narcotin und Papaverin nicht erwiesen war, musste gerade jene Stellung derselben, welche sich jetzt als die richtige herausgestellt hat, ausgeschlossen werden. Da nun sicher ist, dass in der Metahemipinsäure die Seitenketten die Stellung

$$(COOH : COOH : OCH_3 : OCH_3) = (1 : 2 : 4 : 5)$$

einnehmen, so ist dieselbe Stellung der Methoxyle zu jenen Kohlenstoffen des Isochinolins, welche bei der Oxydation in Carboxylgruppen übergehen, erwiesen und die Structurformel des Papaverins erhält nun endgiltig nachstehende Gestalt:



Hiemit ist die Aufgabe, welche ich mir vor fünf Jahren, als ich die „Untersuchungen über Papaverin“ in Angriff nahm, gestellt hatte, nämlich die Structur dieses Alkaloids aufzuklären vollständig gelöst. Consequenter Weise liegt es mir nun ob, die Synthese desselben anzustreben.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(I. Mittheilung.)

Das Cinchonin

(Mit 7 Textfiguren.)

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Vor längerer Zeit habe ich in einer kurzen Notiz[1] bei Untersuchung jenes syrupösen Productes gemachte Beobachtungen beschrieben, das ich vor Jahren[2] bei Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure als Nebenproduct erhielt, und das in der Zwischenzeit auch andere Chemiker beschäftigt hat.

Dasselbe entsteht bekanntlich in erheblichen Mengen neben Cinchoninsäure und demnach aus jenem Theil des Cinchoninmoleküls, der nicht in die genannte Säure übergeht, und der in der Folge kurz als „zweite Hälfte" des Cinchonins bezeichnet werden soll.

Meine Untersuchung ist durch verschiedene sehr lästige experimentelle Schwierigkeiten lange aufgehalten, in Folge äusserer Umstände wiederholt unterbrochen worden und auch heute noch nicht abgeschlossen.

Das gesammelte Beobachtungsmaterial gestattet aber doch schon an Stelle der verschiedenen abweichenden Vermuthungen über die Constitution der „zweiten Hälfte" eine bestimmte Vorstellung zu setzen und berührt überdies einige Annahmen, die seit langer Zeit bei den Chinaalkaloiden gelten und, wie es scheint, einer abermaligen experimentellen Behandlung bedürfen.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1886. 517.

[2] Liebig's Ann. 201, 299.

Die theoretische Verwerthung des Thatsächlichen soll am Schlusse erfolgen, diesem sei nur eine Bemerkung vorangeschickt.

Der schwierigste Theil dieser Untersuchung war die Isolirung der Bestandtheile des syrupösen Oxydationsproductes. Die beschriebenen Verfahren sind nach unzähligen fruchtlosen Vorversuchen aufgefunden worden, bei denen wohl keines der Mittel, das in ähnlichen Fällen hilft, unbeachtet blieb, doch auch in ihrer jetzigen Form äusserst umständlich. Dass glatte Trennungen nicht aufzufinden waren, trotzdem die neugewonnenen Verbindungen vorzüglich krystallisiren und ebenso die Mehrzahl ihrer Derivate, hat seinen Grund darin, dass jene in seltenem Masse die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig im Krystallisiren aufzuhalten, in ihrem sonstigen Verhalten zu beirren und auch sonst durch Spuren anhängender Verunreinigungen am Erstarren gehindert zu werden.

Wie in allen ähnlichen Fällen hilft nichts als complicirt combinirte Fractionirung, die zunächst zu noch immer amorphen Fractionen führt, deren qualitative Zusammensetzung aber so weit verändert ist, dass neue Verfahren ausführbar werden, deren endlicher Erfolg aber selbst nach einiger Übung von vornherein nie ganz sicher steht, und die oft in allerhand kleinen, aber wichtigen Details abgeändert werden muss.

So weit es thunlich war, ohne den Raum allzusehr in Anspruch zu nehmen, habe ich das im einzelnen Fall giltige Princip möglichst genau beschrieben, detaillirte Angaben sind nur dort gemacht, wo ihre peinliche Einhaltung nach meinen Erfahrungen absolut nothwendig ist. Sollte bei Wiederholung dieser Versuche von meiner Beschreibung anfänglich Abweichendes beobachtet werden, so dürfte die Differenz nach einigem Variiren der gewählten Verhältnisse schwinden.

Die Bestandtheile des Syrups sind nicht vollständig isolirt; verschiedene äusserst leicht oxydable entzogen sich weiterer Untersuchung, nachdem aber beim Aufarbeiten aller Fractionen mit verschiedenen Verfahren immer wieder die hier beschriebenen Verbindungen auftreten, ist wohl kein wesentlicher Bestandtheil übersehen worden. In dieser Beziehung sei insbesondere bemerkt, dass eine Fractionirung des mit *B* bezeichneten Syrups vermittelst der Quecksilberdoppelsalze genau dieselben Resultate lieferte, wie die im Abschnitt *B* ausführlich beschriebene.

Verarbeitung des Cinchoninsyrups.

Das Material stammte zum Theil von meinen ersten Untersuchungen über Oxydation des Cinchonins, einen anderen Theil verdankte ich der Freundlichkeit des Herrn H. Weidel, der mir von ihm bereiteten rohen und cinchoninsäurefreien Syrup überliess, als mich ein Unfall aller Producte der ersten Zerlegung beraubte. Die weitaus grösste Menge erhielt ich von Herrn Director Glaser in Ludwigshafen am Rhein, der die Güte hatte, einen grösseren Posten Cinchonin in seinem Laboratorium oxydiren zu lassen. Dies geschah in der Art, wie ich es seinerzeit beschrieben habe,[1] die Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit aber mit der Abänderung, dass mit Ammoniak gefällt, die Filtrate und Waschwässer vom Chromhydroxyd mit Ätzbaryt Ammoniak- und Schwefelsäure frei gemacht und dann mit Kupfersulfat ausgefällt wurden. Das Filtrat vom cinchoninsauren Kupfer und Baryumsulfat wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, schliesslich wieder mit Ätzbaryt neutralisirt und eingedampft. Der so hergestellte Syrup enthielt an 30% Wasser und sehr beträchtliche Mengen von Chlorbaryum und anderen anorganischen Chloriden, was bei der umständlichen Herstellung, die absolut reine Materialien ausgeschlossen hat, keiner besonderen Erklärung bedarf.

Der mit Wasser so weit verdünnte Syrup, dass er in der Hitze leicht beweglich ist, wird nahezu kochend mit etwa dem $2^1/_2$fachen Volum heissen Alkohols vermischt, wobei ein schweres Öl ausfällt, das nach dem Erkalten sich vermehrt und halbfest wird. Dieses wird zwei- bis dreimal in der eben nothwendigen Menge heissen Wassers gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen enthalten noch erhebliche Mengen des öligen Körpers, die nach dem Abdestilliren und Eindampfen und abermaligem Zusatz von Alkohol ausfallen. Durch systematische Wiederholung dieser Operation gelingt es endlich, den ursprünglichen Syrup zu annähernd gleichen Mengen in den alkoholunlöslichen Antheil *A*, der alle Barytsalze enthält, und den fast völlig barytfreien alkohollöslichen Theil *B* zu trennen.

[1] Liebig's Ann. 201, 294.

A. Barytsalze.

Das Barytsalz *A* enthält vorwiegend ein organisches Barytsalz, etwa 30 % Chlorbaryum, andere anorganische Salze und ausserdem noch immer erhebliche Quantitäten des alkohollöslichen Syrups *B*, dessen völlige Abscheidung sehr zeitraubend und nur durch Analysen zu controliren ist. Es zeigte sich, dass von den durchwegs amorphen Salzen der organischen Säure das Bleisalz am leichtesten in analysenfähige Form gebracht und wasserfrei erhalten werden kann, und, wie es scheint, auch am leichtesten von dem Syrup *B* zu befreien ist. Desshalb wurde schliesslich das in Wasser gelöste Barytsalz genau mit Schwefelsäure ausgefällt, die Salzsäure durch die annähernd berechnete Menge Silberoxyd abgeschieden, und nach Ausfällung des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff die schwach gelbe Lösung mit Bleicarbonat bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung gekocht. Die so erhaltene Lösung des Bleisalzes wurde nun abermals durch oftmalige Ausfällung mit Alkohol von den Antheilen des Syrups *B* befreit. Es geht dies am besten, wenn bei entsprechender Verdünnung jedesmal nur so viel Weingeist zukommt, bis die wässerige Bleisalzlösung sich etwa zur Hälfte als schweres Öl abgeschieden hat, das man von der alkoholischen oberen Schicht trennt und wieder mit Alkohol schüttelt. Nach einigen Versuchen trifft man unschwer Verhältnisse, nach welchen die alkoholische Schicht der zweiten Ausfällung in jener der ersten Fällung wiederum eine Abscheidung hervorruft und nach acht- bis zehnmaligem systematischen Durchschütteln der verschiedenen Fällungen mit Alkohol, gelingt es, den höchstgradigen Waschalkohol fast bleifrei zu erhalten, der nach dem Abdestilliren ein Gemisch identisch mit dem Syrup *B* liefert, während die ursprüngliche Lösung ziemlich reines Bleisalz enthält.

Um dieses analysiren zu können, sind einige Kunstgriffe nothwendig. Das an und für sich fast nicht hygroskopische Salz ist es im hohen Masse je mehr der Syrup *B* und so lange auch Spuren von Alkohol anhaften. Durch Abdampfen erhält man es als zähen, klebrigen Syrup, der auch beim Erhitzen sehr schwer erhärtet und nur nach sehr langem Trocknen unter stetem Verreiben auf constantes Gewicht zu bringen ist.

Diese Schwierigkeit ist leicht zu umgehen, wenn man die wässerige Lösung so weit eindampft, dass sie noch leicht beweglich bleibt und sie dann in sehr dünnem Strahl unter heftigem Schütteln in möglichst starken Alkohol eingiesst; der Syrup gesteht dann zu körnigen Brocken, von denen man den Alkohol abgiesst, der sehr wenig in Lösung hält und die nochmals mit absolutem Alkohol durchgeschüttelt nach dessen Entfernung direct im Fällungskolben bei Wasserbadwärme im Vacuum getrocknet werden. Nach sehr kurzer Zeit geht die Fällung in eine schaumige Masse über, die sich sehr leicht zerreiben lässt, in der Regel bei 100° getrocknet nicht mehr an Gewicht verliert und an der Luft nur dann wieder klebrig wird, wenn erheblich Nichtbleisalze beigemischt sind.

Nach öfterer Wiederholung dieses Verfahrens zeigte sich, dass der Bleigehalt über einen bestimmten Percentsatz nicht stieg, und dass neuerliche fractionirte Fällungen in der eben beschriebenen Art die Zusammensetzung nicht mehr änderten, und dass auch aus allen Mittelfractionen stets dasselbe Bleisalz abscheidbar ist. Nachdem die vollständige Analyse verschiedener Endfractionen ganz dieselben Zahlen auch dann lieferte, als jene vereinigt und nochmals der Fractionirung mit Alkohol unterworfen wurden, war es sicher, dass die Barytsalze *A* im Wesentlichen nur eine organische Säure enthalten.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Bleisalzes ergaben:

1. 0·3035 *g* lieferten 0·3632 *g* CO_2 und 0·1155 *g* H_2O[1]
2. 0·3620 *g* „ 0·4328 *g* „ „ 0·1423 *g* „
3. 0·3446 *g* „ 0·4218 *g* „ „ 0·1409 *g* „
4. 0·3223 *g* „ 0·3901 *g* „ „ 0·1287 *g* „
5. 0·4169 *g* gaben 18·5 cm^3 N bei 24·8° und 741·5 *mm*
6. 0·3204 *g* „ 0·1647 *g* $PbSO_4$[2]
7. 0·2870 *g* „ 0·1496 *g* „
8. 0·3202 *g* „ 0·1648 *g* „
9. 0·3213 *g* „ 0·1701 *g* „

[1] Die Elementaranalyse betreffend sei erwähnt, dass sie im offenen Rohr unausführbar ist, da beim Erhitzen sich aufblähende Substanz das Rohr unfehlbar verstopft, was auch im Bajonnettrohr geschehen kann, wenn die Substanz nicht auf eine weite Strecke mit Kupferoxyd innig gemischt ist.

[2] Die Bleibestimmung geschah meist auf nassem Wege, sie ist aber auch durch Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure im Platintiegel ausführbar, ohne dass die Gefässe leiden.

	Gefunden:								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	32·63	32·60	33·37	33·09	—	—	—	—	—
H	4·22	4·36	4·68	4·44	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	4·82	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	35·06	35·57	35·13	36·13

Aus diesen Analysen berechnet sich als einfachste Formel $(C_8H_{12}NO_4)_2Pb$.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	33·16	32·92
H	4·14	4·42
N	4·87	4·82
Pb	35·73	35·47

Im Verlaufe der Arbeit werden Verhältnisse mitgetheilt werden, welche die so berechnete Zusammensetzung ausser allen Zweifel stellen.

Das Bleisalz bildet ein gelblichweisses bis weisses Pulver, ohne Geruch, das schwach sauer reagirt und widerlich süsslich schmeckt. In Wasser ist es in jedem Verhältniss löslich, absoluter Alkohol und Äther lösen es nicht, verdünnter Weingeist um so leichter, je wässeriger er ist. Die wässerige oder verdünnt alkoholische Lösung wird durch überschüssigen absoluten Alkohol fast pulverig gefällt, nach Zufügung gewöhnlichen Äthers wird die Abscheidung feucht und ballt zusammen. Erhitzt, verkohlt es unter Abscheidung eines eigenthümlichen, eher an Piperidin, denn an Pyridin erinnernden Geruches.

Es scheint nicht krystallisationsunfähig zu sein. Werden sehr concentrirte wässerige Lösungen, wie sie mit Alkohol ausfällbar sind, mit absolutem Alkohol überschichtet, werden sie allmälig weiss und trüb, und unterm Mikroskop nimmt man Körnchen wahr, die aber im Augenblick, wo sie an die Luft kommen, in Folge Wasseranziehung seitens des Alkohols verschwinden, und desshalb nicht isolirt werden konnten.

Alle die zahlreichen Salze mit anderen Metallen ähneln mit Ausnahme der Färbungen, dem Bleisalze vollständig und bilden äusserst wasserlösliche, in Alkohol nicht lösliche Firnisse. So weit untersucht, enthalten sie meist „Krystallwasser“, das nur unter gleichzeitiger Zersetzung abscheidbar ist, wesshalb Analysen unterblieben.

Vereinigt man gleiche Volumina der freien Säure, von denen eines zuvor mit Ätzkali genau neutralisirt wurde, so resultirt ein klebriger Rückstand, der mit Alkohol behandelt in einen schwer löslichen kalireichen und einen leicht löslichen kaliarmen Theil zerfällt, eine Beobachtung, die dafür spricht, dass die Säure des Bleisalzes nicht mehrbasisch, sondern wirklich nach der einfachsten Formel $C_8H_{13}NO_4$ zusammengesetzt ist.

Da es bisher nicht gelungen ist, die Constitution der Säure ausser Zweifel zu setzen, soll dieselbe mit einem Trivialnamen belegt und Cincholeuponsäure genannt werden, um ihre Entstehung aus dem bisher noch nicht erkannten Rest des Cinchonins anzudeuten.

Durch Zersetzung des in Wasser gelösten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff wird die gleichfalls spielend leicht lösliche Säure frei gemacht. Sie wird wie das Salz mit Alkohol ausgefällt und in der beschriebenen Art getrocknet. Ebenso wenig wie Alkohol löst Äther, dagegen wird sie von Weingeist, der mit Mineralsäure vermischt ist, mit Leichtigkeit aufgenommen. Sie ist äusserst hygroskopisch, so dass das im Vacuum erhaltene Pulver an der Luft fast augenblicklich zusammenbackt und bald zu einem Harz zerfliesst.

Die Analyse gab desshalb auch nur angenäherte Zahlen.

0·2495 bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0·4694*g* CO_2 und 0·1647*g* H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4$	Gefunden
C.....	51·33	50·45
H.....	6·94	7·33

Die weitere Untersuchung der Säure ist mit Aufwendung von viel und möglichst reinem Material in den verschiedensten Richtungen angefasst worden, ohne lange Zeit auch nur zu irgend einem Resultat zu führen. Anscheinend bleibt die Verbindung in sehr vielen Fällen unzersetzt, was aber in Folge ihrer amorphen Beschaffenheit und der Unmöglichkeit, sie anders als durch sehr complicirte Operationen wieder zu gewinnen, immer sehr schwierig, manchmal sicher nicht zu constatiren war.

Es seien in aller Kürze bloss jene Versuche genannt, deren Verlauf für die Auffassung der Säure von Wichtigkeit sind. Chromsäure scheint nur äusserst schwierig anzugreifen, Kaliumperman-

ganat oxydirt leichter, unter Auftreten einer flüchtigen Base, wahrscheinlich Ammoniak. Natriumamalgam verändert nicht, Ammoniak bildet sich dabei kaum nachweisbar. Kochende Schwefelsäure greift nicht an, unter den Reactionsproducten finden sich höchst geringe Mengen von Ammoniak, die isolirten Barytsalze sind wieder leicht löslich und amorph. Brom und Wasser bei hoher Temperatur gab wieder nur amorphe Säuren neben Spuren von Bromammonium. Phosphorpentachlorid greift erst bei sehr hoher Temperatur an, das entstandene Product gibt ein wasserlösliches Bleisalz, dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff nicht unmöglich, aber an so schwer zu erforschende Bedingungen geknüpft ist, dass die Untersuchung aufgegeben wurde. Ebenso resultatlos waren Versuche mit Jodwasserstoff, mit schmelzendem Ätzkali u. a.

Hervorhebenswert ist die Thatsache, dass das Bleisalz mit Alkohol und Jodäthyl auf 100° erhitzt, neben Jodblei auffallend viel Jodwasserstoff liefert, was auf einen Ersatz von Wasserstoff durch Äthyl schliessen lässt. Die Reactionsproducte sind auch hier fast völlig amorph; eines durch Äther ausschüttelbar, könnte nach Eigenschaften und Zusammensetzung der Äthyläther sein, ein anderes, in Wasser sehr leicht löslich, konnte durch Alkohol anscheinend krystallinisch gefällt werden, war aber von Jodblei nicht zu trennen.

Ein greifbareres Resultat lieferte die Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Nach mehrstündigem Erhitzen des Bleisalzes mit überschüssigem Anhydrid auf 120—130° war Alles gelöst; die braune Flüssigkeit eingedampft, zeigte wieder keine Neigung, ein krystallisirtes oder sonst fassbares Product zu liefern, schied aber nach Zusatz von Alkohol ein amorphes in Wasser leicht lösliches Bleisalz ab, das sich zum Unterschied vom Ausgangsmaterial schon nach Zufügen von wenig Alkohol fast augenblicklich fest abschied und nach mehrmaliger Ausfällung und Beseitigung der ersten dunklen Niederschläge nach mehrstündigem Stehen in ein krystallinisches Pulver überging, das in kaltem Wasser dann sehr schwer, nicht viel leichter in heissem löslich ist, so dass die in der Hitze gelöste Substanz erst nach starkem Einengen ausfällt. Die alkoholischen Mutterlaugen der Fällungen sind fast bleifrei, mit Blei-

carbonat gekocht, liefern sie dasselbe Salz. Das Salz enthält Krystallwasser, das erst bei 155° vollständig entweicht. Der Analyse nach, kann es als basisches Salz der monoacetylirten Säure, diese einbasisch angenommen oder als neutrales Salz betrachtet werden, wenn man die Säure als zweibasisch annimmt.

1. 0·3133 *g* Trockensubstanz gaben 0·3161 *g* CO_2 und 0·0813 *g* H_2O
2. 0·2909 *g* „ „ 0·1995 *g* $PbSO_4$
3. 0·2835 *g* „ „ 0·1964 *g* „

	Gefunden			Berechnet für	
	1	2	3	$[C_8H_{11}(C_2H_3O)NO_4]_2Pb+PbO$	$C_8H_{10}(C_2H_3O)NO_4Pb$
C	27·51	—	—	27·09	27·64
H	2·88	—	—	3·16	2·99
Pb	—	46·85	47·32	46·72	47·69

1. 0·3454 *g* verloren bis 155° erhitzt 0·0282.
2. 0·3075 *g* „ „ „ „ 0·0240.
3. 0·3140 *g* „ „ „ „ 0·0231.

	Gefunden			Berechnet für	
	1	2	3	$C_8H_{10}(C_2H_8O)NO_4Pb+2H_2O$	$(C_8H_{11}(C_2H_3O)NO_4)_2Pb+PbO+4H_2O$
H_2O	8·16	7·80	7·35	7·64	7·51

Das in Wasser suspendirte Salz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert eine in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche amorphe Säure, die auch nach monatelangem Stehen nicht krystallisirte, mit der ursprünglichen Cincholeuponsäure aber bestimmt nicht identisch ist, da sie mit Kupferacetat ein schwerlösliches, schön grünes Salz abscheidet.

Dasselbe wurde lufttrocken analysirt:

0·2732 *g* gaben 0·2955 *g* CO_2. 0·0971 *g* H_2O und 0·0993 *g* CuO.

Aus diesen Zahlen berechnen sich verschiedene Formeln, von denen aber bloss zwei weiter in Betracht kommen:

	Berechnet für $C_8H_{11}(C_2H_3O)Cu_2OH+2H_2O$	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}(C_2H_3O)NO_4Cu_2(OH)_2+H_2O$
C	29·48	29·46	29·26
H	4·67	3·94	4·19
Cu	30·95	29·01	31·11

In der ersten wird die acetylirte Säure, deren Kupfersalz zweifellos vorliegt (C : Cu = 10 : 2), als einbasisch, bei der zweiten wird sie als zweibasisch angenommen, beide Formeln sind die basischer Salze mit Krystallwasser.

Um einigen Anhaltspunkt über die Constitution der Säure zu gewinnen, wurde das Bleisalz derselben mit Zinkstaub destillirt. Trotzt inniger Mischung, die man leicht durch Ankneten des in Wasser gelösten Salzes mit Zinkstaub und scharfem Trocknen erzielt, und eines grossen Zinküberschusses (20fache Menge) war dabei Verkohlung nicht zu vermeiden.

Es destillirt indess in ziemlich guter Ausbeute ein gelbes Öl über, dessen weiter nicht untersuchter Hauptbestandtheil ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Harz ist, der Rest sind nach Pyridin riechende Basen, die mit Wasserdampf übergehen und in Wasser fast völlig löslich sind. Aus 20 *g* Bleisalz wurde etwas mehr als 1 *g* des trockenen Basengemisches isolirt. Dasselbe ging grösstentheils zwischen 115—130 über, der in Wasser schwer lösliche Rest zwischen 130—160. Beide Hauptfractionen wurden abgestuft mit Platinchlorid gefällt.

Der Platingehalt der einzelnen Fällungen war:

Fraction 115—130 : 34·33, 34·11, 33·51% Pt.
„ 130—160 : 33·40, 32·90, 33·40, 31·80% Pt.

Pt berechnet für die Chloroplatinate von:

Pyridin	Picolin	Lutidin
34·33	32·71	31·23

Eine Spur der höheren Fraction mit Kaliumpermanganat oxydirt, lieferte eine Säure vom Schmelzpunkt und den Eigenschaften der Nicotinsäure.

Es entsteht von Pyridinbasen also vorwiegend Pyridin und untergeordnet ein höheres Homologes, vielleicht Picolin. Die Ausbeute an beiden ist ziemlich gering, so dass die Basen wahrscheinlich erst in Folge eines secundären Processes entstehen dürften.

Günstiger als die bisher angeführten Versuche gestaltete sich die Einwirkung von salpteriger Säure, die zwar sehr

complicirt verläuft und umständlich verfolgt werden musste, aber aus dem Wirrniss amorpher Producte führte.

Erfreulicherweise zeigte sich, dass es hiebei unnöthig ist, von dem mühsam rein darstellbaren Bleisalz auszugehen, sondern dass die auf S. 4 erwähnten rohen Fällungen des Barytsalzes vollkommen taugen.

Es sollen dessbalb nur die mit dem letztgenannten Product durchgeführten Operationen beschrieben werden.

100 Theile desselben werden in der fünffachen Menge kalten Wassers gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 30 *g* $NaNO_2$ und hierauf allmälig mit 40 *g* concentrirter Salzsäure (40%) vermischt. Nach 12—24stündigem Stehen wird oft wiederholt mit nicht zu wenig (jedesmal etwa 200 cm^3) Äther geschüttelt, so lange dieser etwas aufnimmt, bis wohin 15—20 Schüttelungen nöthig sind. Die ätherischen Auszüge hinterlassen abdestillirt ein Öl, das anfangs nur theilweise, später völlig in Wasser löslich ist. Am Wasserbad getrocknet, wiegt es 25—30 *g*.

Die mit Äther erschöpfte, wässerige Lösung in gleicher Art mit Natriumnitrit und Salzsäure nochmals behandelt, gibt an Äther auch nach Zusatz von Natriumacetat fast nichts mehr ab. Sie enthält neben viel anorganischen Substanzen eine amorphe Säure, die auch in salzsäurehältigem Alkohol unlöslich ist, in dem sich die Cincholeuponsäure $C_{12}H_{13}NO_4$ leicht löst, deren Untersuchung noch nicht beendet ist, und die grosse Ähnlichkeit mit jenem Körper hat, der sich als Nebenproduct der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Cincholeupon bildet, das auf S. 33 erwähnt wird.

Die ätherlösliche Substanz wird mit heissem Wasser übergossen, unbekümmert um eine Trübung genau mit Ätzbaryt neutralisirt und von einer geringen Menge eines Pulvers filtrirt, das eine krystallisirende Säure enthält, die der geringen Menge halber nicht untersucht werden konnte.

Das wässerige Filtrat wird concentrirt und systematisch mit heissem Alkohol gefällt, wobei nach wiederholtem Ausfällen einerseits und Aufarbeitung der alkoholischen Flüssigkeiten andererseits, ein in Alkohol unlösliches Barytsalz, das Hauptproduct und ein lösliches Salz, das in kleinerer Menge anwesend ist, getrennt werden. Letzteres enthält eine ölige, in Wasser sehr

schwer, sehr leicht in Äther lösliche, stickstoffhältige Säure, die unzersetzt nicht flüchtig ist, auch nicht mit Wasserdampf übergeht, zweifellos ein Gemenge und bis jetzt noch nicht genauer untersucht ist.

Das durch Alkohol ausgefällte, anscheinend krystallinische, aber thatsächlich amorphe Barytsalz, wird mit Bleiacetat ausgefällt, wobei ein Salz einer wiederum amorphen Säure ausfällt, das Filtrat von diesem endlich blei- und barytfrei gemacht und zum dünnen Syrup gedampft, in kühle Räume gestellt. Oft nach Stunden, mitunter erst nach Wochen beginnt die Abscheidung von kleinen Krystallen, die von der zähen Mutterlauge durch Absaugen, dann durch Aufstreichen auf Thonplatten befreit werden, die man unter eine Glocke über Wasser stellt. In ein bis zwei Tagen ist die gelbe Mutterlauge eingesaugt und die Krystallisation blendend weiss.

Dieser in der Literatur schon öfter empfohlene Kunstgriff ist, nebenbei bemerkt, bei den verschiedensten Substanzen und Lösungsmitteln anwendbar und gestattet bei vorsichtiger Arbeit selbst das Absaugen hygroskopischer Substanzen.

Die Mutterlauge der Krystallisation, sowie die durch Auskochen der Thonplatten erhaltenen Antheile wurden nach einem recht complicirten Verfahren verarbeitet, durch welches neue Quantitäten derselben Krystalle, Cincholeuponsäure und noch zwei von dieser verschiedene Säuren isolirt wurden, die zwar krystalisirten, bisher aber von dem Hauptproduct der Reaction, der hier beschriebenen Nitrosoverbindung noch nicht zu trennen waren.

Die Krystalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, so lange die Mutterlauge anhaftet, werden nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in schwach gelblichen Tafeln oder dicken Prismen erhalten, die in Alkohol ziemlich leicht, schwierig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind, sauer reagiren, von verdünnten Mineralsäuren schwer, leicht von Alkalien gelöst werden. Im Capillarrohr erhitzt, schmelzen sie bei 161—163°, rasch zum Schmelzen erhitzt, lösen sie sich nach dem Erkalten in Wasser spielend leicht auf und krystallisiren erst nach längerer Zeit anscheinend verändert aus. Sie geben die Liebermann'sche Nitrosoreaction und enthalten kein Krystallwasser.

0·1737 *g* gaben 0·2830 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.
0·2733 *g* „ 34·1 *cm*³ N bei 19° und 720·5 *mm*.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_5$
C	44·43	—	44·44
H	5·71	—	5·55
N	—	13·58	12·96

Herr Prof. Doelter hatte die Güte, die Krystalle in seinem Institute durch Herrn phil. sud. K. Lippitsch untersuchen zu lassen, der auch die nachfolgenden krystallographischen Messungen vornahm. Beiden Herren danke ich auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung.

Herr K. Lippitsch theilt über den Körper $C_8H_{12}N_2O_5$ mit:

„Krystalle rhombisch, farblos, wasserhell, sehr klein, von prismatischer Gestalt mit den Flächen ∞P, $P\bar{\infty}$, $2P\bar{\infty}$.

Achsenverhältniss (approximativ):

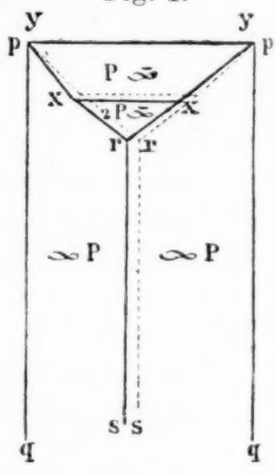
$$a : b : c$$
$$2{\cdot}5033 : 1 : 1{\cdot}1408$$

oder

$$b_1 : a_1 : c_1$$
$$0{\cdot}399\ldots : 1 : 0{\cdot}455\ldots$$

Die Winkelmessungen ergaben folgendes Resultat (Fig. 1):

Fig. 1.



$$\sphericalangle\, pq = 136°27'; (\infty P : \infty P)$$
$$\sphericalangle\, rs = 43°33'; (\infty P : \infty P)$$
$$\sphericalangle\, yy = 131°\ (130°55'); (P\bar{\infty} : P\bar{\infty})$$

Möglicherweise tritt auch eine Fläche $P\bar{\infty}$ auf, sie konnte aber wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit nicht sicher nachgewiesen werden.“

Die ausführliche Mittheilung dieser und der folgenden Messungen des Herrn Lippitsch wird in der Groth'schen Zeitschrift erfolgen.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit geschlemmten Baryumcarbonat dargestellt; es krystallisirte in

keiner Weise und wurde desshalb mit Alkohol als weisser erdiger Niederschlag gefällt, der feucht an der Luft rasch zerfloss, über Schwefelsäure getrocknet, luftbeständig wurde, dann aber äusserst rasch an der Luft an Gewicht zunahm. Bei 115° tritt Gewichtsconstanz ein.

0·2840 *g* Trockensubstanz gaben 0·2464 *g* CO_2, 0·0787 *g* H_2O und 0·1568 *g* $BaCO_3$.

0·2151 *g* Trockensubstanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1393 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_5Ba$	Berechnet für $(C_8H_{11}N_2O_5)_2Ba$
C	27·04	—	27·35	32·95
H	3·07	—	2·85	3·87
Ba	38·39	38·67	39·02	24·10

Nach der Analyse des Barytsalzes ist die Säure zweibasisch.

Das in etwa der 50fachen Menge Wasser gelöste Salz gibt folgende Reactionen:

Silbernitrat: einen weissen flockigen Niederschlag, rasch pulverig werdend.

Kupferacetat: lichtgrünlichblaue Flocken, in denen nach einigen Tagen blaue Krystallnadeln ganz unähnlich dem Kupferacetat entstehen.

Kobalt- und Cadmiumnitrat gaben keine Fällungen.

Bleizucker: reichlich weisse Flocken im Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich.

Überschüssiges Essiganhydrid löst beim Kochen die Säure mit Leichtigkeit, doch tritt schon nach etwa einer halben Stunde Braunfärbung der anfangs wasserklaren Flüssigkeit ein. Im Wasserbade eingedampft, hinterbleibt ein brauner Syrup, der mit verdünntem Alkohol verrieben, erstarrt. Die durch Waschen mit absolutem Alkohol, der fast nicht löst, gereinigten Krystalle lösen sich in verdünntem kochenden Alkohol mit Leichtigkeit, fallen aber nicht wieder aus und der beim Eindunsten verbleibende Syrup ist in keiner Art, auch nicht nach nochmaliger Acetylirung zum Krystallisiren zu bringen.

Beim Übergiessen der Säure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure tritt schon in der Kälte unter Gelbfärbung und Abspaltung von salpetriger Säure Lösung ein. Der Process vollzieht sich rasch beim Erhitzen am Wasserbade bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck.

Die abgedampfte Flüssigkeit scheidet manchmal schon in der Hitze, mitunter erst nach tagelangem Stehen Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure leicht zu reinigen sind. Mitunter erhält man direct quadratische Tafeln, meistens vorerst Prismen, die aber nach dem Umkrystallisiren in die gleichen Tafeln übergehen. Auch beim Umkrystallisiren bleiben häufig die wässerigen Lösungen auch nach langem Stehen klar, dunsten amorph ein und scheiden erst nach dem Einsäen Krystalle ab; sicherer erfolgt Krystallisation bei Anwesenheit freier Salzsäure. Die Krystalle sind chlorhältig, verwittern nicht über Schwefelsäure, sind krystallwasserfrei, in Wasser und Alkohol äusserst leicht, schwieriger in Salzsäure löslich, nicht aber zerfliesslich.

Herr K. Lippitsch theilt über dieselben mit:

„Krystalle rhombisch, weingelb, wenig glänzend, sehr klein, prismatische und tafelartige Gestalt besitzend, ein Achsenverhältniss ist wegen der schlechten Ausbildung nur annähernd zu geben.

Fig. 2.

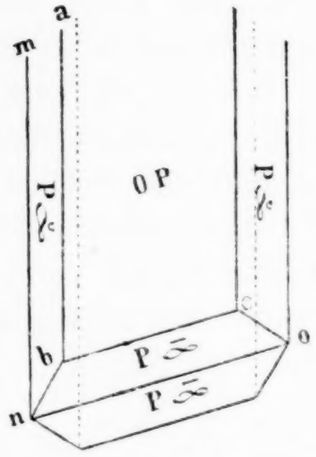
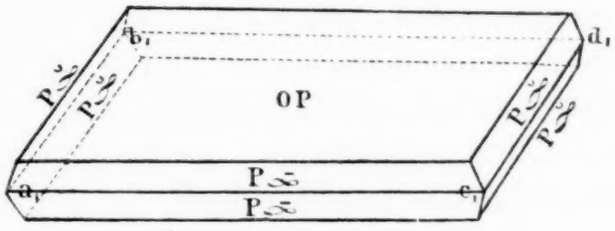


Fig. 3.



Die Winkelmessungen ergaben (Fig. 2):

$\sphericalangle\ ab = 122°\ 3' = (P\infty : 0P)$ (approximativ)

$\sphericalangle\ bc = 126°50' = (P\infty : 0P)$ „

daher ist der wahre Domenwinkel

$mn = P\infty : P\infty = 115°54'$ und

$no = P\infty : P\infty = 106°20'$; und (Fig. 3):

$P\infty : P\infty = a_1 b_1 = 115°25'$ (approximativ) $(= \sphericalangle\ c_1\ d_1)$

$P\infty : P\infty = a_1 c_1 = 96$ (approximativ)

$a : b : c = 1 \cdot 196 : 1 : 1 \cdot 597$“

keiner Weise und wurde desshalb mit Alkohol als weisser erdiger Niederschlag gefällt, der feucht an der Luft rasch zerfloss, über Schwefelsäure getrocknet, luftbeständig wurde, dann aber äusserst rasch an der Luft an Gewicht zunahm. Bei 115° tritt Gewichtsconstanz ein.

0·2840 *g* Trockensubstanz gaben 0·2464 *g* CO_2, 0·0787 *g* H_2O und 0·1568 *g* $BaCO_3$.

0·2151 *g* Trockensubstanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1393 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_5Ba$	Berechnet für $(C_8H_{11}N_2O_5)_2Ba$
C	27·04	—	27·35	32·95
H	3·07	—	2·85	3·87
Ba	38·39	38·67	39·02	24·10

Nach der Analyse des Barytsalzes ist die Säure zweibasisch.

Das in etwa der 50fachen Menge Wasser gelöste Salz gibt folgende Reactionen:

Silbernitrat: einen weissen flockigen Niederschlag, rasch pulverig werdend.

Kupferacetat: lichtgrünlichblaue Flocken, in denen nach einigen Tagen blaue Krystallnadeln ganz unähnlich dem Kupferacetat entstehen.

Kobalt- und Cadmiumnitrat gaben keine Fällungen.

Bleizucker: reichlich weisse Flocken im Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich.

Überschüssiges Essiganhydrid löst beim Kochen die Säure mit Leichtigkeit, doch tritt schon nach etwa einer halben Stunde Braunfärbung der anfangs wasserklaren Flüssigkeit ein. Im Wasserbade eingedampft, hinterbleibt ein brauner Syrup, der mit verdünntem Alkohol verrieben, erstarrt. Die durch Waschen mit absolutem Alkohol, der fast nicht löst, gereinigten Krystalle lösen sich in verdünntem kochenden Alkohol mit Leichtigkeit, fallen aber nicht wieder aus und der beim Eindunsten verbleibende Syrup ist in keiner Art, auch nicht nach nochmaliger Acetylirung zum Krystallisiren zu bringen.

Beim Übergiessen der Säure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure tritt schon in der Kälte unter Gelbfärbung und Abspaltung von salpetriger Säure Lösung ein. Der Process vollzieht sich rasch beim Erhitzen am Wasserbade bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck.

Die abgedampfte Flüssigkeit scheidet manchmal schon in der Hitze, mitunter erst nach tagelangem Stehen Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure leicht zu reinigen sind. Mitunter erhält man direct quadratische Tafeln, meistens vorerst Prismen, die aber nach dem Umkrystallisiren in die gleichen Tafeln übergehen. Auch beim Umkrystallisiren bleiben häufig die wässerigen Lösungen auch nach langem Stehen klar, dunsten amorph ein und scheiden erst nach dem Einsäen Krystalle ab; sicherer erfolgt Krystallisation bei Anwesenheit freier Salzsäure. Die Krystalle sind chlorhältig, verwittern nicht über Schwefelsäure, sind krystallwasserfrei, in Wasser und Alkohol äusserst leicht, schwieriger in Salzsäure löslich, nicht aber zerfliesslich.

Herr K. Lippitsch theilt über dieselben mit:

„Krystalle rhombisch, weingelb, wenig glänzend, sehr klein, prismatische und tafelartige Gestalt besitzend, ein Achsenverhältniss ist wegen der schlechten Ausbildung nur annähernd zu geben.

Fig. 2.

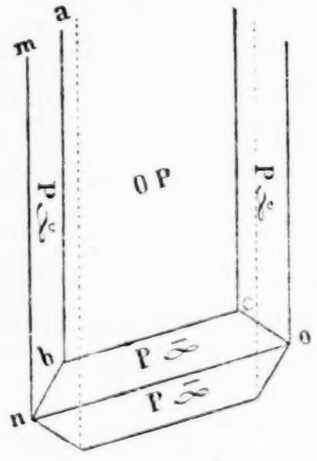
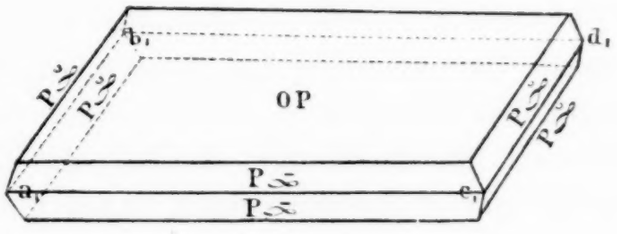


Fig. 3.



Die Winkelmessungen ergaben (Fig. 2):

$\measuredangle\, ab = 122°\ 3' = (P\infty : 0P)$ (approximativ)

$\measuredangle\, bc = 126°50' = (P\infty : 0P)$ „

daher ist der wahre Domenwinkel

$mn = P\infty : P\infty = 115°54'$ und

$no = P\infty : P\infty = 106°20'$; und (Fig. 3):

$P\infty : P\infty = a_1 b_1 = 115°25'$ (approximativ) $(= \measuredangle\, c_1\ d_1)$

$P\infty : P\infty = a_1 c_1 = 96$ (approximativ)

$a : b : c = 1 \cdot 196 : 1 : 1 \cdot 597$“

Analyse:

1. 0·1404 *g* gaben 0·2186 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.
2. 0·1544 *g* „ 0·2407 *g* „ „ 0·0866 *g* „

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
	1.	2.	
C	42·46	42·57	42·95
H	6·21	6·23	6·26

Diese Umwandlung zeigt, dass die Säure $C_8H_{12}N_2O_5$ thatsächlich eine Nitroso- oder Isonitrosoverbindung ist, die unter Austausch von NO gegen H unter gleichzeitiger Salzsäureaddition in die Verbindung $C_8H_{13}NO_4HCl$ übergegangen ist, sie war aus dem Grunde besonders erfreulich, weil letztere Zusammensetzung dem Chlorhydrate des amorphen Oxydationsproductes entspricht, dessen Darstellung in Krystallen in früheren Stadien nie gelungen war.

In der That gelang es nun, die aus der allerreinsten Fraction des oben erwähnten amorphen Bleisalzes $(C_8H_{12}NO_4)Pb$ dargestellte, bis dahin amorphe Salzsäureverbindung durch Einsäen augenblicklich zum Krystallisiren zu bringen und selbst aus weit bleiärmeren, also verunreinigteren Fractionen nach kurzer Zeit beträchtliche Mengen desselben Chlorhydrates abzuscheiden, das in Zusammensetzung, Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit der erstgewonnenen vollkommen übereinstimmte, so dass die Identität beider Verbindungen ausser Zweifel kommt. Auch hier entstanden anfänglich meist Prismen, die bei der Reinigung in Tafeln übergingen.

0·1252 *g* aus Bleisalz gaben 0·1976 *g* CO_2 und 0·0790 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4Cl$
C	43·04	42·95
H	6·83	6·26.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert das Chlorhydrat beider Darstellungen bei etwa 180° und schmilzt unter Entwicklung von Gasbläschen, darum nicht ganz scharf bestimmbar bei 192—194°. Von grossem Interesse ist, dass das Salz optisch activ, ebenfalls rechtsdrehend wie das Cinchonin, wiewohl von geringerem Drehungsvermögen ist.

Eine 4·1% wässerige Lösung zeigte im Wild'schen Apparat bei $l = 200$, $d = 1{\cdot}0154$, $t = 18{\cdot}7$ eine Ablenkung von 3°33′, woraus sich $[\alpha]_D$ mit +34·4° berechnet.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates reducirt Goldchlorid auch beim Kochen nicht, ebenso Silbernitrat in neutraler oder ammoniakalischer Lösung; von Quecksilberchlorid wird sie nicht gefällt. Fehling'sche Lösung wird so gut wie nicht verändert. Diese Reactionen fallen bei unreiner Substanz positiv aus. Das Gold und Platindoppelsalz krystallisiren schwierig.

Aus dem krystallisirten Chlorhydrat gelang es endlich, die Cincholeuponsäure selbst krystallisirt zu erhalten.

Wird jenes in nicht zu wenig Wasser, etwa der 50fachen Menge gelöst und unter Schütteln allmälig Silberoxyd eingetragen, so tritt von dem Augenblick an, wo die Salzsäure vollständig ausgefällt ist, eine Art Emulsion ein, wenn noch mehr Silberoxyd zukommt. Das gelöste Silber kann durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure leicht ausgefällt werden, da beim Schütteln erst dann das Chlorsilber sich zusammenballt, wenn die Lösung nahezu silberfrei ist. Es gelingt unschwer durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd oder Salzsäure genaue Ausfällung zu erzielen; bequemer kommt man zum Ziele, wenn die noch etwas silberhältige Lösung filtrirt, mit SH_2 gesättigt wird, wobei das Schwefelsilber vollständig colloidal anscheinend in Lösung bleibt und man dann vorsichtig so lange aufgeschlemmtes Bleicarbonat zusetzt, bis die Flüssigkeit wasserklar ist.

Die freie Säure krystallisirt am leichtesten, wenn man nicht zu stark eindampft und dann zur Krystallisation hinstellt. Auch sie dunstet häufig amorph ein, besonders wenn zu stark concentrirt wurde. Der glasige Rückstand erstarrt im Exsiccator nicht, wohl aber an mässig feuchter Luft. Die krystallisirte Substanz bildet grosse, anscheinend rhombische, dicke Prismen, mit meist welligen Flächen und unvollkommenen Kanten. Sie ist in heissem Wasser spielend, auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, verwittert weder an der Luft noch über Schwefelsäure und schmilzt lufttrocken bei 125—127° unter Gasentwicklung, wenn sie aber früher bei 120—125° getrocknet wurde, wobei sie mitunter sintert, manchmal schmitzt, immer aber wieder erstarrt, dann erst

Analyse:

1. 0·1404 *g* gaben 0·2186 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.
2. 0·1544 *g* „ 0·2407 *g* „ „ 0·0866 *g* „

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
	1.	2.	
C	42·46	42·57	42·95
H	6·21	6·23	6·26

Diese Umwandlung zeigt, dass die Säure $C_8H_{12}N_2O_5$ thatsächlich eine Nitroso- oder Isonitrosoverbindung ist, die unter Austausch von NO gegen H unter gleichzeitiger Salzsäureaddition in die Verbindung $C_8H_{13}NO_4HCl$ übergegangen ist, sie war aus dem Grunde besonders erfreulich, weil letztere Zusammensetzung dem Chlorhydrate des amorphen Oxydationsproductes entspricht, dessen Darstellung in Krystallen in früheren Stadien nie gelungen war.

In der That gelang es nun, die aus der allerreinsten Fraction des oben erwähnten amorphen Bleisalzes $(C_8H_{12}NO_4)Pb$ dargestellte, bis dahin amorphe Salzsäureverbindung durch Einsäen augenblicklich zum Krystallisiren zu bringen und selbst aus weit bleiärmeren, also verunreinigteren Fractionen nach kurzer Zeit beträchtliche Mengen desselben Chlorhydrates abzuscheiden, das in Zusammensetzung, Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit der erstgewonnenen vollkommen übereinstimmte, so dass die Identität beider Verbindungen ausser Zweifel kommt. Auch hier entstanden anfänglich meist Prismen, die bei der Reinigung in Tafeln übergingen.

0·1252 *g* aus Bleisalz gaben 0·1976 *g* CO_2 und 0·0790 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4Cl$
C	43·04	42·95
H	6·83	6·26.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert das Chlorhydrat beider Darstellungen bei etwa 180° und schmilzt unter Entwicklung von Gasbläschen, darum nicht ganz scharf bestimmbar bei 192—194°. Von grossem Interesse ist, dass das Salz optisch activ, ebenfalls rechtsdrehend wie das Cinchonin, wiewohl von geringerem Drehungsvermögen ist.

Eine 4·1% wässerige Lösung zeigte im Wild'schen Apparat bei $l = 200$, $d = 1{\cdot}0154$, $t = 18{\cdot}7$ eine Ablenkung von 3°33′, woraus sich $[\alpha]_D$ mit +34·4° berechnet.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates reducirt Goldchlorid auch beim Kochen nicht, ebenso Silbernitrat in neutraler oder ammoniakalischer Lösung; von Quecksilberchlorid wird sie nicht gefällt. Fehling'sche Lösung wird so gut wie nicht verändert. Diese Reactionen fallen bei unreiner Substanz positiv aus. Das Gold und Platindoppelsalz krystallisiren schwierig.

Aus dem krystallisirten Chlorhydrat gelang es endlich, die Cincholeuponsäure selbst krystallisirt zu erhalten.

Wird jenes in nicht zu wenig Wasser, etwa der 50fachen Menge gelöst und unter Schütteln allmälig Silberoxyd eingetragen, so tritt von dem Augenblick an, wo die Salzsäure vollständig ausgefällt ist, eine Art Emulsion ein, wenn noch mehr Silberoxyd zukommt. Das gelöste Silber kann durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure leicht ausgefällt werden, da beim Schütteln erst dann das Chlorsilber sich zusammenballt, wenn die Lösung nahezu silberfrei ist. Es gelingt unschwer durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd oder Salzsäure genaue Ausfällung zu erzielen; bequemer kommt man zum Ziele, wenn die noch etwas silberhältige Lösung filtrirt, mit SH_2 gesättigt wird, wobei das Schwefelsilber vollständig colloidal anscheinend in Lösung bleibt und man dann vorsichtig so lange aufgeschlemmtes Bleicarbonat zusetzt, bis die Flüssigkeit wasserklar ist.

Die freie Säure krystallisirt am leichtesten, wenn man nicht zu stark eindampft und dann zur Krystallisation hinstellt. Auch sie dunstet häufig amorph ein, besonders wenn zu stark concentrirt wurde. Der glasige Rückstand erstarrt im Exsiccator nicht, wohl aber an mässig feuchter Luft. Die krystallisirte Substanz bildet grosse, anscheinend rhombische, dicke Prismen, mit meist welligen Flächen und unvollkommenen Kanten. Sie ist in heissem Wasser spielend, auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, verwittert weder an der Luft noch über Schwefelsäure und schmilzt lufttrocken bei 125—127° unter Gasentwicklung, wenn sie aber früher bei 120—125° getrocknet wurde, wobei sie mitunter sintert, manchmal schmitzt, immer aber wieder erstarrt, dann erst

bei 221—222° unter abermaligem vorhergehenden Sintern und starker Gasentwicklung.

0·1294 *g* über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2214 *g* CO_2 und 0·0799 *g* H_2O.

0·1446 *g* über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2488 *g* CO_2 und 0·0935 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{15}NO_5$
C	46·81	46·93	46·82
H	6·85	7·19	7·31

Die lufttrockene Säure verliert sehr langsam zwischen 100—115°, rasch erst bei 120—125° an Gewicht.

0·1802 *g* gaben 0·0164 ab.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_2O_4+H_2O$	Gefunden
1 Mol. H_2O	8·77	9·10

Die getrocknete Säure hatte an freier Luft auch nach 14 Stunden nicht an Gewicht zugenommen und nach acht Tagen bloss wenige Zehntelmilligramme, was bei der relativen Schwierigkeit, mit der das Wasser ausgetrieben werden kann, einigermassen auffallend ist. Um festzustellen, ob nicht die Basicität der wasserhältigen krystallisirten Säure grösser ist, als die der syrupösen, die möglicherweise eine Lactonsäure sein könnte, wurde dieselbe mit Natronlauge unter Anwendung von Lakmus titrirt.

0·2204 *g* der lufttrockenen Säure verbrauchten 2·2 cm^3 einer Lauge vom Titer = 0·01909 NaOH bis zur Blaufärbung.

Verbraucht	Berechnet für 1 Mol. NaOH
2·2 cm^3	2·25

Die Flüssigkeit veränderte weder beim Stehen, noch bei längerem gelinden Erwärmen ihre Färbung, die krystallisirte Säure ist also wieder nur einbasisch.

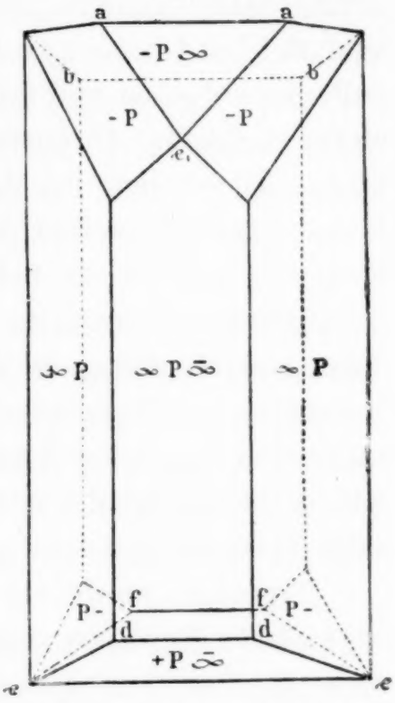
Beim Kochen mit Benzoylchlorid krystallisirte schon in der Wärme, trotzdem der Zutritt der Luft abgehalten war, Benzoësäure aus, was für die Anwesenheit von Krystallwasser spricht.

Die Säure mit Bleicarbonat gekocht, schied ferner beim Eindunsten ein amorphes Bleisalz mit denselben Eigenschaften ab, wie es aus der syrupösen Säure erhalten wurde.

Über die krystallographischen Verhältnisse der Cincholeuponsäure theilt Herr Lippitsch mit:

„Krystalle sehr klein, mit stark corrodirten Flächen, Kanten abgerundet, sehr unregelmässig entwickelt. Die Krystalle scheinen höchst wahrscheinlich dem monoklinen System anzugehören, wofür das Auftreten von Halbpyramiden spricht. Es treten die Flächen $\infty P\overline{\infty}$, $-P$, ∞P, $+P\overline{\infty}$, $-P\overline{\infty}$ auf. Für die Annahme, dass der Krystall monoklin sei, spricht die Gleichheit der Gleichheit der Winkel bei *aa* und *ee*, ferner bei e_1 und *ff*, ferner bei *bb* und *dd*. (Angaben über die Grösse der Winkel können dermalen noch nicht gegeben werden.)“

Fig. 4.



Die Cincholeuponsäure ist eine einbasische Säure, die aber in Form der Acetylverbindung, sowie als Nitrosoderivat zweibasisch aufzutreten vermag. Die später beschriebenen ähnlichen Verhältnisse beim Cincholeupon machen es wahrscheinlich, dass sie von vornherein zwei Carboxylgruppen besitzt, von denen nur eine, die zweite erst in den genannten Derivaten functionirt. Sie kann ihrer Zusammensetzung nach kein einfaches Pyridinderivat sein, steht dem Pyridin aber ziemlich nahe, eine längere Seitenkette hat sie nicht.

B. Alkohollöslicher Theil des Cinchoninsyrups.

Aus dem Syrup, herrührend von der Oxydation von 3 *kg* Cinchonin konnten 450 *g* (am Wasserbade getrocknet) der in Alkohol sehr leicht löslichen, nahezu barytfreien Fraction erhalten werden. Dieselbe enthält noch immer erhebliche Quantitäten der Cincholeuponsäure, beträchtliche Mengen von Cinchoninsäure und eine Reihe von Basen, von denen zwei rein dargestellt werden konnten. Die Trennung liess sich nur mit Hilfe der Platin- und Golddoppelsalze einigermassen bequem durchführen, und da auch erst, nachdem die Versuchsbedingungen genau ermittelt waren. Auch hier, dem Theil der Trennung, der am längsten

aufgehalten hatte, erwähne ich bloss jener Verfahren, die zum Schlusse eingehalten wurden.

Der alkohollösliche Syrup wird, eventuell nach Ausfällung erheblicherer Mengen von Baryt, mit etwa dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt und dann mit Goldchlorid fractionell gefällt. Man fügt letzteres zunächst so lange zu, bis die über dem ausfallenden harzigen Goldsalz I abgeschiedene Flüssigkeit hellgelb geworden ist und fällt dann vollständig aus, wobei ein dickölliges Goldsalz II ausfällt. Beide Fällungen, wie auch das Filtrat III werden, um Zersetzung zu vermeiden, sofort in der Kälte durch Einleiten von Schwefeldioxyd zerlegt, was bei letzterem sehr rasch, bei den Fällungen sehr langsam und nur nach öfterem Verreiben, am raschesten derart vor sich geht, dass man zeitweilig im Wasserbade, aber nur so lange erwärmt, so lange noch überschüssiges SO_2 anwesend ist, wobei das Goldsalz erweicht, und sich beim Umschütteln umsetzt, dann mit SO_2 wieder sättigt, wieder erwärmt und dies wiederholt, bis die Goldsalze vollständig pulverig geworden sind.

Trotzdem bleibt im Golde ein nicht unbeträchtlicher Theil organischer Substanz, der verloren geht, und ist dieser Verlust recht fühlbar. Die Filtrate vom abgeschiedenen Gold werden concentrirt und mit $BaCl_2$ genau ausgefällt. Die aus III erhaltene Lösung gibt nun nach starker Concentrirung neuerlich mit Goldchlorid vermischt, eine krystallinische Fällung *C*, die in heissem Wasser gelöst, ein öliges Goldsalz abscheidet, während die Hauptmenge der Krystalle in Lösung bleibt. Das Filtrat der Krystalle *C* wieder mit SO_2 und $BaCl_2$ ausgefällt und concentrirt, scheidet wieder ölige und krystallinische Fällungen ab, bis Goldchlorid endlich nichts mehr ausfällt.

Verwandelt man die mit Gold ausgefällte Lösung nun wieder in Barytsalze, so kann in derselben Art, wie es anfangs beschrieben ist, durch systematisches Fällen mit Alkohol abermals das amorphe Barytsalz der Cincholeuponsäure gefällt und aus dessen alkoholischen Mutterlaugen dann wieder eine Folge der öligen und krystallinischen Goldsalze erhalten werden, bis schliesslich das in Lösung gebliebene sehr gering geworden ist und dann nur noch ein schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliches Goldsalz fassbar wird, dessen Untersuchung resultatlos blieb.

Die aus den Goldsalzen I und II erhaltenen salzsauren Lösungen haben qualitativ dieselbe Zusammensetzung, ihre Verarbeitung erfolgt ganz gleich derart, dass sie bis fast zur Gewichtsconstanz am Wasserbade eingedampft und noch warm mit einer höchst concentrirten Platinchloridlösung vermischt werden, die etwa ein Drittel des Syrups metallisches Platin enthält. Es fällt dann fast sofort ein bräunlichgelbes Chloroplatinat *D* aus, dessen Menge nach ein- bis zweitägigem Stehen sich noch vermehrt. Dieses wird dann abgesaugt, zunächst mit concentrirtem Platinchlorid, dann mit Alkohol gewaschen. Seine weitere Verarbeitung siehe weiter unten. Aus zwei Kilo Cinchonin entstanden derart 74 *g* des Platinats.

Es sei ausdrücklich bemerkt, dass wenn anders gearbeitet, insbesondere mit verdünnter Lösung gefällt und die Fällung mit Wasser gewaschen wird, die krystallische Abscheidung ausbleibt, beziehlich sich löst, und nur geringe Mengen einer harzigen auch in concentrirter Salzsäure unlöslichen Platindoppelverbindung erhalten werden, die bei der empfohlenen Vorsicht in die Mutterlauge übergeht.

Die Filtrate vom Platindoppelsalz werden entweder mit Schwefelwasserstoff oder mit Chlorammonium gefällt und die eventuell mit Alkohol von anorganischen Beimengungen befreiten Lösungen nun wieder mit Goldchlorid behandelt, wie früher beschrieben ist, wodurch neue Quantitäten des in mässig heissem Wasser leicht löslichen krystallisirten Goldsalzes von schwer löslichen, harzigen oder öligen Fractionen abgetrennt werden. Die fractionirte Ausfällung kann man übrigens noch dadurch unterstützen, dass man die Fällungen mit heissem Wasser (nicht kochendem) behandelt und dann die vom ungelösten abgegossene Lösung rasch abkühlt, wobei ölige Salze abgeschieden, die krystallisirenden in Lösung behalten werden. Die Reihenfolge der ausfallenden, beziehlich in Lösung bleibenden Körper ist im Allgemeinen dieselbe wie bei der Fällung.

Die derart erhaltenen, am schwierigsten löslichen Fractionen enthalten ein auch in Alkohol und concentrirter Salzsäure unlösliches Goldsalz, dessen Analyse zu der Formel $C_{13}H_{16}NO_2AuCl_3$ führte. In der Eingangs citirten vorläufigen Mittheilung steht in Folge eines Schreibfehlers die Formel $C_{13}H_{13}NO_2$. Es ist bisher

nicht gelungen, über diesen zweifellosen Chinolinabkömmling weiteren Aufschluss zu erhalten.

Etwas leichter, aber noch immer schwieriger in Wasser lösliche Goldsalze wie das krystallisirte, liessen sich bei vorsichtigem Operiren durch Alkohol zerlegen und lieferten dabei wiederum die krystallisirte alkohollösliche und die oben vermerkte alkoholunlösliche Verbindung.

Das krystallisirte Goldsalz *C* durch Lösen in heissem, aber nicht kochendem Wasser und rasches Abkühlen von etwas öliger Goldverbindung befreit, scheidet nach Ausfällung des Goldes (und eventuell der SO_4H_2) und Eindampfen bis zum Syrup Prismen eines organischen Chlorhydrates ab, deren Bildung nach ein bis zwei Tagen beendet ist. Sie werden durch Absaugen, Aufstreichen auf Platten von der Mutterlauge, durch Lösen in Alkohol von unorganischen Beimengungen befreit und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, wobei die anfangs nadligen Krystalle in dicke, anscheinend rhombische Tafeln und Prismen übergehen, und in Folge der grossen Löslichkeit beträchtliche Verluste eintreten. Die Mutterlaugen setzen wohl beim Eindampfen wieder Krystalle ab, doch bleibt ein nicht geringer Theil amorph, der ebenso wie die erste dicke Mutterlauge nur wieder durch das beschriebene umständliche Verfahren vermittelst Goldchlorid auf krystallisirendes Chlorhydrat verarbeitbar ist. So weit bei so ausserordentlich zahlreichen Neben- und Zwischenfractionen ein Urtheil überhaupt möglich wird, dürfte dieses Chlorhydrat der Hauptbestandtheil des Syrups *B* sein. Trotzdem ist es in halbwegs grösseren Mengen ausserordentlich schwierig abzuscheiden, wozu ausser dem umständlichen Verfahren und der grossen Löslichkeit der Substanz, insbesondere der Umstand beiträgt, dass es schon durch äusserst geringe Beimengungen am Krystallisiren ganz oder doch grossentheils verhindert wird. Mitunter lieferten ganz harzfreie, gut krystallisirende Goldsalze erst nach Wochen spärlich krystalleansetzende Laugen, die erst nach wiederholtem Fractioniren mit Goldchlorid gut krystallisirende Chlorhydrate lieferten.

Die beschriebene Trennung ist selbstverständlich sehr kostspielig und besonders dann sehr mühevoll, wenn die zur Verfügung stehende Quantität Goldchlorid nur zur Verarbeitung

kleiner Syrupmengen genügt, wo dann dieselben zeitraubenden Operationen nach Wiedergewinnung des Goldchlorids sehr oft wieder vorgenommen werden müssen.

Ich muss daher mit besonderen Dank dem Entgegenkommen des Herrn k. k. Münzamtsdirectors, Regierungsrath Waltschisko gedenken, in Folge dessen freundlicher Befürwortung mir das k. k. Finanzministerium ein Viertelkilo Gold für längere Zeit leihweise überlassen hat.

C. Substanz aus krystallisirtem Golddoppelsalz.

Die aus dem krystallisirten Goldsalz abgeschiedene Substanz zeigt in völlig reinem Zustande ein nicht gewöhnliches Krystallisationsvermögen, so dass wenige Cubikcentimeter Lösung beim ruhigen Verdunsten Krystalle von Centimeterdurchmesser abscheiden. Sie löst sich in Wasser schon in der Kälte leicht auf, ebenso in Alkohol, doch können die Krystalle ohne besonderen Verlust mit Wasser oder Alkohol abgespült werden. Weit schwieriger löst Salzsäure, die sich desshalb zur Reinigung besonders eignet, Äther löst nicht, Ätzkali oder Kaliumcarbonat scheiden nur bei sehr grosser Concentration ein erstarrendes Öl ab. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Im Capillarrohr schmilzt sehr oft umkrystallisirte Substanz bei 198—200° unter Gasentwicklung und darum nicht sehr scharf. Spuren von Verunreinigungen, die durch die Analyse nicht mehr angezeigt werden, können den Schmelzpunkt über 10° herabdrücken.

Das in vorliegender Verbindung enthaltene Amin enthält 9 C-Atome, also den Kohlenstoffrest, der bei der Oxydation des Cinchonins nicht in Cinchoninsäure übergeht, es sei desshalb Cincholeupon genannt.

1. 0·1497 *g* mit $PbCrO_4$ im offenen Rohr verbrannt, gaben 0·2868 *g* CO_2 und 0·1149 *g* H_2O.

2. 0·2487 *g* mit $PbCrO_4$ im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0·4761 *g* CO_2 und 0·2019 *g* H_2O.

3. 0·2575 *g* mit $PbCrO_4$ im geschlossenen Rohr verbrannt, gaben 0·4927 *g* CO_2 und 0·2109 *g* H_2O.

4. 0·1456 *g* nach Fleissner-Lippmann verbrannt, gaben 0·2762 *g* CO_2 und 0·1160 *g* H_2O.

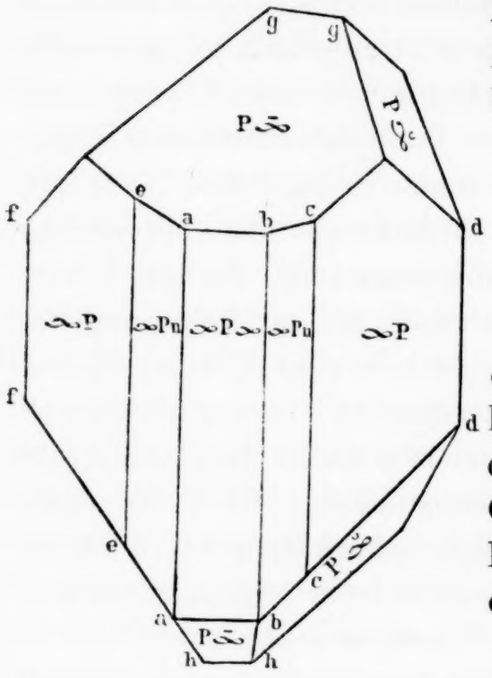
5. 0·2427 *g* gaben mit Silbernitrat gefällt 0·1659 *g* AgCl.

	Gefunden					Berechnet für $C_9H_{18}NO_2Cl$
	1	2	3	4	5	
C.....	52·25	52·21	52·38	51·94	—	51·04
H.....	8·52	9·02	9·12	8·85	—	8·67
Cl.....	—	—	—	—	17·20	17·10

Herr Lippitsch hat auch das Cincholeuponchlorhydrat untersucht.

„Krystalle ziemlich gut ausgebildet, wohl rhombisch zu bezeichnen, Farbe weingelb, Flächen matt glänzend, Kanten oft abgerundet; stark verzerrt, daher die Deutung schwierig. Ungleiche Entwicklung der Domenflächen $P\bar{\infty}$, daher sehen die Krystalle beinahe wie monoklin aus.

Fig. 5.



Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1{\cdot}9108 : 1 : 2{\cdot}049$$

b, Macrodiagonale = 1.

Es treten die Flächen $\infty P\bar{\infty}$, ∞P, $\infty P^1/_2$, $P\bar{\infty}$ und $P\infty$ auf. Luft und Feuchtigkeit schädigen die Reflexionsfähigkeit bedeutend. Oft findet man Krystalle, wo die Fläche $P\bar{\infty}$ eine Grube mit concentrischen Lamellen darstellt.

Die Winkelmessungen ergaben folgendes Resultat:

$$\measuredangle aa = \measuredangle \infty P\bar{\infty} : \infty P = 135°40'$$
$$\measuredangle bb = \measuredangle \infty P\bar{\infty} : \infty P = 135°40'$$

(Gerechnet wurden sie zu 135°48′)

$$\measuredangle ee = \measuredangle cc = \infty P^1/_2 : \infty P = 161°50'$$
$$\measuredangle ff = \measuredangle dd = \infty P : \infty P = 124°45'$$
$$\measuredangle gg = \measuredangle hh = P\infty : P\infty = 93°38'\ ^1$$
$$\measuredangle ab = P\bar{\infty} : \infty P\bar{\infty} = 133°11' \text{ (berechnet)}$$
$$133° \text{ (gemessen).“}$$

[1] angenähert.

Die Elementaranalysen betreffend, sei erwähnt, dass zwei nach der ursprünglichen Kopfer'schen Methode ausgeführte, übereinstimmende, aber sowohl im C- als im H-gehalt zu niedrige Zahlen ergeben haben, ein Umstand der überraschte, da dieselbe Methode in etwa 40 Fällen angewendet, bis dahin absolut sichere Resultate geliefert hatte. Später hat Herr S. Zeisel dieselben Beobachtungen beim Colchicin gemacht. Die Fleissner-Lippmann'sche Modification lieferte richtige Werthe und sei die Gelegenheit ergriffen, um diese wenig benützte Methode als sehr bequem und verlässlich bestens zu empfehlen.

Durch Umsetzung des Chlorhydrates mit Silbersulfat und Eindampfen erhält man das Sulfat in blätterigen Krystallen, die in kaltem Wasser etwas schwerer löslich sind als die Salzsäureverbindung. Es wurde nicht analysirt.

Mit der Analyse des Chlorhydrates stimmt die Zusammensetzung der Gold- und Platinverbindungen überein.

Das Golddoppelsalz fällt aus noch unreinen Lösungen des Chlorhydrates ölig aus und erstarrt von selbst dann erst nach einiger Zeit. Reine Substanz liefert es in der Regel direct in glänzenden gelben Blättchen. Mässig heisses Wasser löst mit grosser Leichtigkeit, kaltes schwierig, Alkohol löst schon in der Kälte sehr leicht. Die Lösungen erfahren bei gewöhnlicher Temperatur sehr geringe, in der Kochhitze sehr deutliche Reduction, wenn man nicht sehr oft umkrystallisirtes Chlorhydrat zur Darstellung der Doppelverbindung genommen hat, absolut reine Substanz wird auch beim Kochen nicht verändert. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser, der Schmelzpunkt liegt bei 203°, die Substanz schmilzt unter Gasentwicklung aber ohne Schwärzung.

1. 0·3137 *g* gaben 0·2447 *g* CO_2 und 0·0978 *g* H_2O.
2. 0·3176 *g* „ 0·2460 *g* „ „ 0·0900 *g* „ und 0·1208 *g* Au.
3. 0·2977 *g* „ 0·1161 *g* Au.
4. 0·2954 *g* „ 0·3252 *g* AgCl.
5. 0·2496 *g* „ 0·1948 *g* CO_2, 0·0777 *g* H_2O und 0·0957 *g* Au.

	Gefunden					Berechnet für $C_9H_{17}NO_2AuCl_4H$
	1	2	3	4	5	
C	21·24	21·12	—	—	21·28	21·18
H	3·46	3·14	—	—	3·46	3·52
Au	—	38·03	38·99	—	38·34	38·43
Cl	—	—	—	27·23	—	26·99

Das Platindoppelsalz ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich, es schiesst bei ruhigem Eindunsten der gemischten Lösungen in grossen, anscheinend rhombischen Prismen an, die auch von Alkohol merklich gelöst werden. Es enthällt Krystallwasser.

0·2445 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·2806 *g* CO_2, 0·1049 *g* H_2O und 0·0703 *g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{17}NO_2)_2PtCl_6H_2$
C	28·72	28·72
H	4·37	4·78
Pt	26·38	26·38

0·2664 *g* verloren bei 100° getrocknet 0·0219 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{17}NO_2)PtCl_6H_2+3^1/_2H_2O$
H_2O	7·59	7·73

Die Quecksilberchloriddoppelverbindung krystallisirt in dicken Prismen, sie ist in Wasser leicht löslich nnd wird durch überschüssiges pulveriges Sublimat nicht mitgerissen. Versuche mit Benützung dieses Umstandes das Cincholeupon einfacher zu gewinnen, wurden ausgeführt, gaben aber kein befriedigendes Resultat.

Aus den Analysen der bisher erwähnten drei Verbindungen berechnet sich für das freie Cincholeupon die Formel $C_9H_{17}NO_2$. Versuche, diese Zusammensetzung durch Analyse des freien Amins zu controliren, scheiterten bisher daran, dass es nur sehr schwierig von Verunreinigungen zu trennen ist, die bei seiner Isolirung in Lösung bleiben. Beim Umsetzen des Chlorhydrates mit Silberoxyd oder Silbercarbonat geht etwas Silber, beim Fällen des Sulfates mit Baryumcarbonat (aus Baryumhydroxyd) geht etwas Baryt mit in Lösung. Ersteres ist mit Schwefelwasserstoff nur nach dem Ansäuren ausfällbar, scheidet sich erst beim Eindampfen als Metall ab, wobei aber auch Braunfärbung des auskrystallisirenden Cincholeupons eintritt, das in Folge seiner grossen Löslichkeit dann schwierig weiss zu erhalten ist.

Das aus dem Sulfat dargestellte Cincholeupon scheidet erst nach wiederholtem Eindampfen das Baryum ab, Spuren waren noch nach dreimaligen Eintrocknen in der Lösung nachweisbar.

Die in Lösung gehenden Metallmengen sind sehr gering, viel kleiner, als die Annahme zersetzlicher Metallderivate erfordern würde, und darum war es anfänglich schwer, diese Erscheinung zu erklären; erst die Untersuchung der Substitutionsproducte des Cincholeupons hat hierüber Aufschluss gebracht.

Die Filtrate vom Chlorsilber, beziehungsweise Baryumcarbonat reagiren auch nach wiederholtem Eindampfen alkalisch, welche Reaction daher auch dem reinen Cincholeupon zukommen dürfte.

Erwähnt sei noch, dass alkoholische Lösungen des Chlorhydrates sich mit Silber und Bleioxyd nicht umsetzen, wenn diese in absolutem Alkohol aufgeschlämmt sind.

Das Cincholeupon dreht in Form der Salzsäureverbindung das circularpolarisirte Licht äusserst schwach; eine 2·5%ige Lösung zeigte bei 200 *mm* Länge eine Ablenkung von —13′ und zwar im Sinne der Drehung übereinstimmend in 8 Quadranten. (Mein Instrument hat rechts und links Fernrohre.) Die Bestimmung soll bei grösseren Concentrationen wiederholt werden.

Das Cincholeupon verbindet sich nicht mit Kohlensäure. Mehrere Wochen an der Luft gestanden, zeigt es beim Lösen in Salzsäure keinerlei Gasentwicklung, womit übereinstimmt, dass die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Soda vermischt, Gasbläschen entwickelt.

Die Base, beziehlich ihre Salze, werden von Kaliumpermanganat schon in der Kälte und unter Bildung von flüchtigen Basen, von Salpetersäure und Chromsäure aber äusserst schwierig angegriffen. Das Chlorhydrat mit der 10fachen Menge concentrirter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·42) längere Zeit erwärmt, am Wasserbade eingedampft, dann mit concentrirter Salzsäure abgeraucht, krystallisirte unverändert aus und lieferte auch dasselbe Golddoppelsalz. Dessen Analyse ist weiter oben sub 5 mitgetheilt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin lieferte kein Resultat. Hydroxylamin im Überschusse mit der berechneten Menge Soda lieferte nach mehrtägigem Stehen ein in Alkohol und Wasser leicht lösliches, amorphes Product, das mit Platinchlorid ein ziemlich leicht lösliches, in seidenweichen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz gab. Trotzdem das Ansehen dieser Krystalle ganz ab-

weichend, auch der Wassergehalt ein anderer ist und dieselben ausserordentlich leicht verwittern, liegt doch das Platinat unveränderter Substanz vor.

0·2174 *g* im Vacuum getrocknet, gaben 0·2282 *g* CO_2, 0·0968 *g* H_2O und 0·0577 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_9H_{17}NO_2)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	28·72	28·63
H.	4·78	4·94
Pt	26·38	25·54

0·2464 *g* rasch zwischen Filtrirpapier getrocknete Krystalle[1] verloren über Schwefelsäure 0·0290 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $6H_2O$
H_2O	11·77	12·55

Auch andere Reactionen führten zu keinem positiven Resultate, können aber mit Rücksicht auf die Schlussfolgerungen nicht verschwiegen werden.

Natriumamalgam verändert nicht, flüchtige Basen entstehen hiebei kaum in Spuren, Brom wandelt das Chlorhydrat unter den verschiedensten Verhältnissen in ein amorphes, wasserlösliches Product um, in dem sich Spuren von Krystallen abscheiden, die grosse Ähnlichkeit mit der Verbindung $C_9H_{12}BrNO + + {}^1/_2H_2O$ besitzt, die W. J. Comstock und W. Königs[2] aus dem Cinchoninsyrup durch Behandlung mit Brom erhalten haben, und deren Entstehung aus dem Cincholeupon nicht überraschen könnte. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, die Krystallbildung zu befördern.

Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid greifen beim Erwärmen an. Die Producte ändern sich bei geringfügiger Versuchsänderung und sind amorph. Die bei mässiger Temperatur erhaltenen scheinen viel unveränderte Substanz zu erhalten.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·96, blieb bei 180°, bei —20° gesättigte Chlorwasserstoffsäure bei 200—210° ohne Einwirkung. Mit concentrirter Schwefelsäure

---

[1] Sie verloren schon beim Abwägen an Gewicht.

[2] Ber. 1884, 1993.

kann gekocht werden, ohne dass Bräunung auftritt, dabei bilden sich Spuren von Ammoniak.

Höchst concentrirte Kalilauge scheidet aus dem Chlorhydrat ein weisses Harz ab, das erst nach sehr starkem Erhitzen, dann aber unter Verkohlung sich zersetzt und dabei Dämpfe ausstösst, die den Geruch zeigen, der auch beim Erhitzen der Cincholeuponsäure auftritt.

Die Oxydation mit Chromsäure verläuft wie schon erwähnt, sehr träge. 2 *g* Chlorhydrat durch Umsetzen mit etwas überschüssigem Silbersulfat und Ausfällen des Filtrates mit Schwefelwasserstoff in Sulfat verwandelt, wurden mit der für 4 Moleküle CrO_3 und 6 Moleküle H_2SO_4 berechneten Mengen auf 65 cm^3 gebracht und am Rückflusskühler, später unter langsamer Destillation gekocht. Das Einkochen wurde unterbrochen, als das Volumen 20 cm^3 betrug, der Kohleninhalt dann in einer Schale eingedunstet, wieder aufgenommen und wieder eingedampft; erst dann trat rein grüne Farbe auf. Es entwich um so mehr Kohlensäure, jemehr die Concentration zunahm; mit den Wasserdämpfen gingen flüchtige Säuren über, deren Natronsalze in Alkohol schwer löslich sind, sowie auch etwas Blausäure. Die grüne Lösung wurde mit Ätzbaryt gekocht, das Filtrat vom Chromniederschlage durch Alkohol in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerlegt, welch' letzterer, der geringere, in das Bleisalz übergeführt und dieses wieder einige Male mit Alkohol gefällt wurde.

So resultirten etwa 0·2 *g* eines amorphen Bleisalzes, das seinen Eigenschaften nach, von jenem der Cincholeuponsäure nicht zu unterscheiden ist, aber weniger Blei enthielt (gef. 29·7%, ber. 35·5) und demzufolge nicht genügend gereinigt war. Es gelang aber, aus demselben das charakteristische Chlorhydrat der Säure in Krystallen zu gewinnen, die bis auf den etwas zu niedrigen Schmelzpunkt (190—192°) alle früher beschriebenen Eigenschaften besassen.

Die Bildung der Cincholeuponsäure bei der Oxydation des Cincholeupons ist somit wohl ausser Zweifel gesetzt, doch erfolgt sie wenig glatt, und sind unter den Oxydationsproducten ausser den erwähnten, noch reichlich basische Körper vorhanden, die anscheinend unverändertes Cincholeupon sind oder enthalten.

Specielle Versuche unter diesen ein Chinolinderivat, besonders das im Abschnitte *D* erwähnte, aufzufinden, fielen negativ aus.

Mit diesem Misserfolg kann man das Verhalten des Cincholeupons beim Erhitzen mit Zinkstaub in Zusammenhang bringen.

5 *g* Chlorhydrat mit der 15fachen Menge Zinkstaub nach sehr inniger Mischung bei möglichst dunkler Rothglut erhitzt, liefern ein fast nicht gefärbtes Öl. Das Verbrennungsrohr beschlägt sich mit viel mit Kohle und es entweichen reichlich in der vorgelegten Salzsäure nicht lösliche Gase. Ausser kleinen Mengen eines intensiv nach Tabaksaft riechenden Öles, das Äther aus der sauren Lösung zieht, enthält das Destillat bloss Äthylpyridin ohne nachweisbare Verunreinigungen von Pyridin und was wichtig ist, von Chinolin.

Durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, mit Äther aufgenommen und getrocknet, siedet es zwischen 160—165°. Es riecht ähnlich wie Pyridin, ist in kaltem Wasser schwierig löslich und zeigt alle Eigenschaften des Äthylpyridins, das Wischnegradsky, Weidel und Hazura beschrieben haben. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug über 1 *g*.

Es lieferte ein in gut ausgebildeten Tafeln krystallisirendes Platindoppelsalz, das krystallwasserfrei ist.

0·2422 *g* bei 105° getrocknet, gaben 0·2378 *g* CO_2, 0·0594 *g* H_2O und 0·0756 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_7H_9N)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	26·92	26·77
H	3·11	2·72
Pt	31·25	31·21.

Ein Theil mit Kaliumpermanganat oxydirt, lieferte nach bekannten Methoden eine bei 229° schmelzende Säure, die nach allen Eigenschaften Nicotinsäure ist, und deren Platinsalz auch die berechnete Zusammensetzung besass.

0·1422 *g* verloren bei 110° 0·0076 *g* H_2O und hinterliessen 0·0399 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_6H_5NO_2)_2PtCl_6H_2+2H_2O$	Gefunden
Pt	28·18	28·05
H_2O	5·20	5·34.

Es steht hienach ausser allem Zweifel, dass das gleiche Äthylpyridin, welches Weidel und Hazura bei der Destillation des Cinchoninsyrups mit Zinkstaub erhalten haben, dem Cincholeupon entstammt.

Neben diesem haben die genannten Forscher in ziemlich gleicher Menge Chinolin erhalten und dessen Entstehung als Beweis dafür angesehen, dass die zweite Hälfte des Cinchonins, das ist jene, die bei der Oxydation nicht in Cinchoninsäure übergegangen ist, einen Chinolinring enthalte, da der von ihnen benützte Syrup sorgfältig von Cinchoninsäure befreit war.

Über diesen Punkt bringt der Abschnitt *D*, die Untersuchung des oben auf S. 21 erwähnten Platindoppelsalzes einigen Aufschluss.

Essigsäureanhydrid löst beim Kochen das Chlorhydrat nach kurzer Zeit auf, wobei Salzsäure entweicht. Die nach einstündiger Einwirkung zum grossen Theile abdestillirte Flüssigkeit scheidet mit Wasser vermischt, nichts ab. Bei wiederholtem Schütteln mit Äther geht ein Theil der Substanz in diesen über und krystallisirt nach Verjagung des Äthers allmählich aus. Der in Wasser gelöst gebliebene krystallisirt gleichfalls bei ruhigem Verdunsten. Beide Fractionen bilden grosse, harte Krystalle, die in Äther sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht, schwer in kaltem, weit besser in heissem Wasser löslich sind, aus dem sie aber nur sehr langsam wieder anschiessen; beide haben Zusammensetzung und auch den Schmelzpunkt gemein, der bei 121° liegt und sind krystallwasserfrei. Dieselbe Substanz entsteht auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid.

1. 0·1436 *g* im Vacuum getrocknet, gaben 0·3280 *g* CO_2 und 0·1214 *g* H_2O.

2. 0·1558 *g* im Vacuum getrocknet, gaben 0·3525 *g* CO_2 und 0·1304 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für	
	1	2	$C_9H_{16}NO_2(C_2H_3O)$	$C_9H_{15}NO_2(CH_3O)_2$
C..	62·29	61·70	61·97	61·18
H..	9·38	9·29	8·92	8·23.

Die krystallographische Untersuchung dieser prächtig und häufig in grossen Individuen krystallisirenden Substanz gab Herrn K. Lippitsch folgende Resultate:

„Krystalle rhombisch, farblos, wasserhell, sehr klein, von parallelopipedischer oder prismatischer Gestalt, mit den Flächen $0P$, $P\bar{\infty}$, $2P\bar{\infty}$ und ∞P.

Achsenverhältniss: $a : b : c$
$1{\cdot}3311 : 1 : 0{\cdot}82262$

Die Winkelmessungen ergaben folgendes Resultat (Fig. 6 und 7):

Fig. 6.

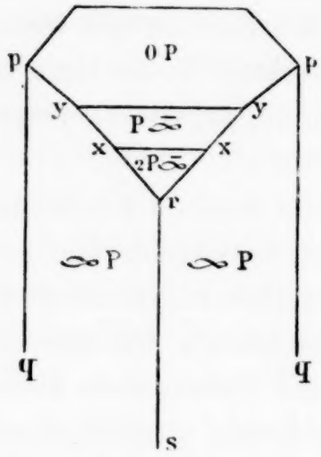
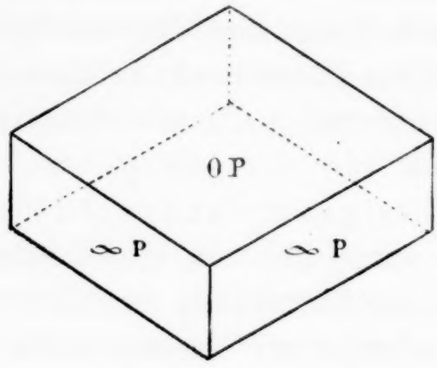


Fig. 7.



$\sphericalangle rs$ d. i. $\infty P : \infty P = 73°50'$
$\sphericalangle pq$ d. i. $\infty P : \infty P = 106\ 16$ (gemessen)
$\sphericalangle pq$ d. i. $\infty P : \infty P = 106\ 10$ (gerechnet)
$\sphericalangle yy$ d. i. $0P : P\bar{\infty} = 148\ 17$
$\sphericalangle xx$ d. i. $P\bar{\infty} : 2P\bar{\infty} = 160\ 51$
$\sphericalangle yp$ d. i. $0P : \infty P = 90$

Bei der Bestimmung des Achsenverhältnisses wurde die Macrodiagonale $b = 1$ gesetzt.“

Die wässerige Lösung des Acetylproductes reagirt stark sauer, und die feste Substanz wird von Alkalien und allen Carbonaten leicht gelöst. Aus der Lösung in wenig concentrirter Sodalösung fällt beim Ansäuern unverändertes Acetylderivat wieder aus, dasselbe hat also die Eigenschaften einer einbasischen Säure. Das Kalk- und Barytsalz durch Kochen mit den entsprechenden Carbonaten gewonnen, dunsten amorph ein und sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes wird von Kupferacetat nicht gefällt, scheidet aber nach Zusatz von Silberlösung und langem Stehen Krystallkörner

der Silberverbindung ab, die auch erhalten wird, wenn man die durch Kochen mit Silbercarbonat bereitete Lösung concentrirt. Es scheidet sich dabei in krystallinischen Krusten aus, die unter dem Mikroskop als sehr charakteristische Aggregate in Form eines aus Körnchen bestehenden Kranzes erscheinen. Das in letzterer Art bereitete Salz nahm schon beim Trocken auf einer Thonplatte graue Farbe an.

Vor der Analyse wurde es einige Zeit bei 70°, dann über Schwefelsäure getrocknet.

0·2450 *g* gaben 0·3676 *g* CO_2, 0·1289 H_2O und 0·0784 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{15}(C_2H_3O)NO_2Ag + {}^1/_2H_2O$
C	40·92	40·24
H	5·84	5·80
Ag....	32·00	32·62

Die Natur des mono-acetylirten Cincholeupons als einbasische Säure steht somit ausser Zweifel.

Seine Zusammensetzung zeigt, dass im Cincholeupon bloss ein Wasserstoffatom durch Säureradikale ersetzbar ist. Diese Thatsache gewinnt durch das Verhalten der Base gegen Alkylhalogene an Interesse.

Um die schwierig reindarstellbare[1] Base mit solchen in Wechselwirkung zu bringen, schien es räthlich, die Isolirung derselben zu umgehen. Zu diesem Behufe wurde die mit Silberoxyd bereitete Lösung zunächst in einer Schale am Wasserbade, dann in einem Einschlussrohr im Vacuum verdunstet und sodann mit überschüssigem Jodmethyl, beziehlich Jodäthyl unter Verdünnung mit dem entsprechendem Alkohol, bei 100° durch zwei Stunden erhitzt. In beiden Fällen resultirten nach dem Eindampfen des Rohrinhaltes krystallisirte Jodverbindungen, die sich beim Eindampfen unter Jodabscheidung gelb färbten und daher direct durch Umsetzen mit Silberchlorid in die Chloride übergeführt wurden, die nicht krystallisirten. Das äthylirte Product gab mit Goldchlorid einen

[1] Nach neueren Beobachtungen ist es ziemlich leicht aus dem Sulfat mit Baryumcarbonat das freie $C_9H_{17}NO_2$ vollständig weiss zu erhalten, die Untersuchung desselben soll bei passender Gelegenheit nachgetragen werden.

öligen nicht erstarrenden Niederschlag, mit Platinchlorid nur sehr wenig Krystalle. Dafür schied die methylirte Base ein gut krystallisirtes Golddoppelsalz ab, das auffallenderweise viel zersetzlicher ist, wie das des Chlorhydrates $C_9H_{18}NO_2Cl$. Durch Lösen in Alkohol und fractionelles Fällen in Wasser konnte es ganz rein in Form von Schüppchen erhalten werden, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol spielend leicht löslich sind, beim Erhitzen der Lösung massenhaft Gold abscheiden.

Sie sind krystallwasserfrei, bei 100° getrocknet, färben sie sich grau, ohne weiter an Gewicht zu verlieren.

0·2038 *g* gaben 0·1800 *g* CO_2, 0·0812 *g* H_2O und 0·0754 *g* Au.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}NO_2(CH_3)_2AuCl_4$	Berechnet für $C_9H_{16}NO_2(CH_3)AuCl_4H$
24·08	24·53	22·90
4·42	4·09	3·81
36·99	36·43	37·40.

Die Zusammensetzung des mit überschüssigem Jodmethyl bereiteten Salzes zeigt, dass nicht nur Addition, sondern auch Substitution von H durch Methyl stattgefunden hat, welche am einfachsten durch die Annahme erklärbar ist, das Cincholeupon sei nicht tertiärer Natur, wo dann die Einführung einer Acetylgruppe für die Natur der Sauerstoffatome ganz belanglos ist. Weiteren Aufschluss über diesen für die Constitution des Cinchonins und vermuthlich auch der anderen Chinaalkaloide sehr wichtigen Punkt konnte die Einwirkung von salpeteriger Säure geben.

Nitrosoproduct. Die mit 1 Molekül Kalium- oder Natriumnitrit vermischte Lösung des Chlorhydrates in Wasser scheidet weder in der Kälte noch beim Erwärmen etwas ab, nach Zufügung von 1 Molekül Salzsäure fällt langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen auf dem Wasserbade ein Öl aus, das beim Erkalten sich vermehrt und von Äther sehr leicht aufgenommen wird. Die mit Äther extrahirte Lösung bis zur Trockne eingedampft und mit wenig Wasser aufgenommen, liefert noch kleine Mengen desselben und enthält dann ausser dem anorganischen Chlorid kleine Mengen einer in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslichen organischen Substanz, auf die schon S. 11 aufmerksam gemacht wurde.

Entwicklung von Gasen ist bei vorsichtigem Erwärmen kaum merkbar, ein Überschuss von Nitrit liefert keine anderen Producte, das Öl wird vermindert, die in Alkohol unlösliche Substanz, anscheinend eine Säure, etwas vermehrt.

Aus dem Öl, welches ganz so wie die Acetylverbindung in Alkalien leicht, in Säuren schwer löslich ist, wird durch Kochen mit Calciumcarbonat eine kleine Beimischung als unlösliches Kalksalz abgeschieden. Die überwiegende Menge liefert ein schön krystallisirtes Kalksalz in Form von spröden, weissen Prismen, die in kaltem und warmem Wasser in ziemlich gleichem Verhältniss nicht unschwer, in Alkohol fast nicht löslich sind und durch starkes Eindampfen der wässerigen Lösung bis zur reichlichen Krystallisation und Zufügung von Alkohol von einer gelb färbenden Verunreinigung leicht befreit werden können.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Kalksalz in der eben nöthigen Menge Salzsäure gelöst, scheidet das ursprüngliche Öl wieder ab, welches krystallisirt, wenn man auf die Antheile verzichtet, welche nach dem Ausschütteln mit Äther in wässeriger Lösung bleiben und den Verdunstungsrückstand des Äthers einige Tage an kühlem Ort stehen lässt. Die sorgfältig abgepressten Krystalle, anscheinend zu Prismen vereinigte Blätter, lösen sich erst in viel kochendem Wasser, die anfangs ausfallenden Antheile sind meist wieder zuerst ölig und erstarren schwer, wird aber nach völligem Erkalten abgegossen, bilden sich beim Verdunsten reichlich schöne weisse Blättchen, deren Mutterlauge häufig abermals ölig abdunstet.

Die Krystalle verflüssigen sich bei 83—84°, das erstarrte Öl bei 71—77°. Sie sind krystallwasserfrei und geben die Liebermann'sche Reaction.

0·1592 *g* über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·3158 *g* CO_2 und 0·1233 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}(NO)NO_2$
C	54·09	54·00
H	8·60	8·00

Das Calciumsalz, das wie erwähnt durch Kochen mit Calciumcarbonat entsteht und durch Kohlendioxyd nicht verändert wird, enthält Krystallwasser, das an der Luft nicht, leicht

aber bei 110—120° entweicht. Bei höherer Temperatur tritt starke Bräunung, aber keine weitere Gewichtsabnahme ein.

1. 0·1665 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·1518 H_2O und 0·0534 *g* $CaCO_3$.[1]
2. 0·2158 *g* verloren 0·0177 *g* H_2O und gaben 0·0270 *g* CaO.
3. 0·2323 *g* verloren 0·0192 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_{15}(NO)NO_2)_2Ca+2H_2O$	Gefunden		
		1	2	3
H_{34}	7·17	6·85	—	—
Ca	8·43	8·67	8·93	—
$2H_2O$	7·59	—	8·21	8·26

1. 0·2131 *g* Trockensubstanz gaben 24·6 cm^3 N bei 20° und 750 *mm*.
2. 0·1665 *g* mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·2964 *g* CO_2 und 0·1045 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_{15}(NO)NO_2)_2Ca$	Gefunden	
		1	2
C	49·31	—	48·55
H	6·84	—	6·96
N	12·78	11·98	—

Die concentrirte wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat und Kupferacetat auch bei einigem Stehen keine Fällungen, in beiden Fällen tritt am Licht bald Zersetzung ein.

Die beschriebene Verbindung ist nach ihren Reactionen eine einbasische Nitrososäure. Hiefür spricht auch ihr Verhalten gegen Mineralsäuren. Verdünnte lösen nicht, wohl aber concentrirte, die Lösung in Salzsäure scheidet nur dann nicht unveränderte Substanz ab, wenn unter wiederholtem Ersatz der Säure abgedampft wurde, dann aber die charakteristischen Krystalle des ursprünglichen Chlorhydrates.

Ähnlich setzt concentrirte Salpetersäure um.

D. Platindoppelsalz.

Dieses ist nicht einheitlich. Man löst in verdünnter Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff das Platin aus, dampft zur Trockne und nimmt mit wenig Wasser auf. Es scheiden sich reichlich weisse Nadeln ab, die nach allen Reactionen Cinchonin-

[1] C-Bestimmung ging verloren.

säure sind. Weitere Mengen derselben fallen aus der Mutterlauge durch Kupferacetat aus. Das von Kupfer befreite Filtrat des cinchoninsauren Kupfers wieder zur Trockne gedampft und in Wasser gelöst, scheidet eine reichliche Krystallisation langer, meist spröder Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, die beide in der Hitze sehr leicht, in der Kälte sehr schwer lösen, leicht vollständig farblos erhalten werden können. Die Mutterlaugen enthalten nebst der neuen Substanz noch etwas Cinchoninsäure, sie werden in, der beschriebenen ganz ähnlicher Art verarbeitet. Die zweiterwähnten Krystalle lösen sich in verdünnten Säuren und Alkalien sehr leicht, auch in verdünnter Sodalösung; concentrirtes Natriumcarbonat scheidet aber ein bald erstarrendes Öl ab, salpetersaures Silber fällt reichlich Chlorsilber. Lufttrocken schmelzen sie nicht glatt zwischen 110 bis 125, um bei höherer Temperatur zuweilen wieder fest zu werden und dann erst bei 187° wieder zu schmelzen. Bei 100° zuvor getrocknete Substanz schmilzt erst bei 187°. Sie enthalten Krystallwasser, das über Schwefelsäure nicht, leicht bei 100° entweicht.

1. 0·1685 *g* Trockensubstanz gaben 0·4100 *g* CO_2 und 0·0747 *g* H_2O.[1]
2. 0·1590 *g* „ „ 0·3885 *g* „ „ 0·0660 *g* „ [2]
3. 0·1823 *g* gaben mit Silbernitrat 0·0802 *g* AgCl.
4. 0·1822 *g* gaben 10·5 cm^3 N bei 21° und 752 *mm*.

Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$
1	2	3	4	
66·38	66·63	—	—	66·36
4·92	4·61	—	—	4·60
—	—	10·89	—	10·90
—	—	—	8·21	8·60

Der Trockenverlust war aus:

				Berechnet für $2H_2O$
0·1884 *g*	0·0189 *g*	10·00%	Mittel = 10·13%	9·93%
0·2029 *g*	0·0207	10·02		
0·1760 *g*	0·0174	9·88		
0·2032 *g*	0·0200	10·23		

[1] Nach Kopfer.
[2] Mit Bleichromat.

Die weiter unten beschriebenen Verbindungen zeigen, dass die berechnete Formel nach $(C_9H_7NO)_2\,2HCl+2H_2O$ aufgelöst werden kann, also das basische Chlorhydrat eines Chinophenols vorliegt.

Löst man die Salpetersäureverbindung in etwas überschüssiger Salzsäure, so schiessen über Schwefelsäure kurze dicke Prismen an, die schon im Exsiccator, rascher bei 105 bis 100° Krystallwasser verlieren, und ein anderes, das neutrale Chlorhydrat sind.

0·2176 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·1564 *g* AgCl.
0·2103 *g* „ „ „ 0·0197 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO, HCl+H_2O$
HCl	18·28	18·29
H_2O	9·78	9·78.

Das in üblicher Art hergestellte Chlorplatinat ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in kochendem nicht leicht löslich, Zusatz von Salzsäure befördert die Lösung in beiden Fällen. Es bildet lange, schmale Blätter von tiefgelber Färbung. Das Krystallwasser entweicht bei 105° leicht.

1. 0·2169 *g* Trockensubstanz gaben 0·2545 *g* CO_2, 0·0395 H_2O und 0·0614 *g* Pt.

2. 0·1976 *g* Trockensubstanz gaben 0·2232 *g* CO_2, 0·0390 H_2O und 0·0560 *g* Pt.

3. 0·2049 *g* Trockensubstanz gaben 0·2497 *g* AgCl.

	Gefunden			Berechnet für $(C_9H_7NO)_2PtCl_6H_2$
	1	2	3	
C	31·99	30·80	—	30·85
H	2·02	2·18	—	2·28
Pt	28·30	28·34	—	27·85
Cl	—	—	30·14	30·42.

Aus der concentrirten Lösung beider Chlorhydrate fällt Natriumcarbonat dasselbe erstarrende Öl, das von concentrirter Sodalösung noch schwieriger wie von Wasser aufgenommen wird. Alkohol löst schon in der Kälte, Äther sehr schwer. Aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich je nach

Umständen in grossen, dicken, durchsichtigen Prismen oder in Form feiner, weisser, verfilzter Nadeln ab; die erste, krystallwasserfreie Abart bildet sich mit Vorliebe bei sehr langsamer, letztere, die Krystallwasser enthält, das bei 100° leicht entweicht, bei rascher Krystallisation.

0·2120 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·4118 *g* CO_2 und 0·0664 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7NO
C	74·38	74·38
H	4·88	4·88

0·2903 *g* verloren bei 100° 0·0783 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7NO)+3H_2O$
H_2O	26·97%	27·14%.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 200°, die wasserhältige sintert schon um 70° herum, wird später wieder fest, um dann bei 200—201° wieder zu schmelzen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt, welche Färbung tagelang unverändert bleibt.

Das Oxychinolin liefert mit Zinkstaub erhitzt ein Öl mit allen Eigenschaften des Chinolins und stimmt in seinen Eigenschaften bis auf geringe Abweichungen mit dem Kynurin überein. Auffallend war nur, dass Schmiedeberg und O. Schultzen, sowie Kretschy das so charakteristische basische Chlorhydrat nicht erwähnen. Ich habe mich indess überzeugt, dass dieses mit Kynurin aus Kynurensäure, die ich Herrn Prof. v. Barth verdanke, gleichfalls darstellbar ist, und die letzten Zweifel behob die Mittheilung des Herrn Prof. v. Lang, dass er bei der krystallographischen Untersuchung der wasserfreien Verbindung aus Cinchonin genau dieselben Werthe erhielt, wie seinerzeit mit dem Kynurin von Kretschy.

Abgesehen von dem Interesse, den diese Auffindung desshalb bietet, weil das Kynurin bisher nur vermittelst des thierischen Stoffwechsels zu beschaffen war, ist sie auch theoretisch von Bedeutung, weil sie die Bildung des Chinolins bei Destillation des Cinchoninsyrups mit Zinkstaub zu erklären vermag.

Der von Weidel und Hazura mit Zinkstaub destillirte Syrup ist wie aus den hier gemachten Angaben hervorgeht, bestimmt nicht frei von Cinchoninsäure gewesen. Sind auch die von mir isolirten Quantitäten, etwa 20 *g* aus 1 *kg* Syrup nicht bedeutend, so repräsentiren dieselben gewiss nur einen Bruchtheil der thatsächlich vorhandenen Menge und wären desshalb die Schlüsse betreffs Constitution des Cinchonins, zu denen die genannten Chemiker auf Grund der damaligen Kenntnisse vollständig berechtigt waren, hinfällig, wenn sie nicht durch Auffindung des Kynurins so weit eine Grundlage erhielten, so lange man annimmt, letzteres sei ein Oxydationsproduct der „zweiten Hälfte" des Cinchonins.

Die vorstehenden Mittheilungen sind weit davon entfernt die Constitution des Cinchonins vollständig aufzuklären, immerhin sind für dieselbe einige neue Anhaltspunkte gewonnen.

Die Zusammensetzung der drei bisher genauer untersuchten Oxydationsproducte, des Cincholeupons mit $C_9H_{17}NO_2$, des Kynurins mit dem gleichen Kohlenstoffgehalte $C_9H_7NO_2$ und der Cincholeuponsäure $C_8H_{13}NO_4$ in Verbindung mit ihrem beschriebenen Verhalten macht es mehr wie wahrscheinlich, dass bei Oxydation des Cinchonins in erster Phase Cincholeupon entsteht, dieses weiter zu Cincholeuponsäure oxydirt und das Kynurin durch einen secundären Process gebildet werden muss.

Der hohe Wasserstoffgehalt des Cincholeupons macht es weiterhin gewiss, dass, wie freilich allseitig angenommen, aber in keiner Weise bewiesen wurde, nur die „zweite Hälfte" des Cinchonins hydrirt ist, aus welcher das Cincholeupon entsteht, und dass jener Chinolinrest des Cinchonins, der in Cinchoninsäure übergeht, wirklich als solcher und nicht schon hydrirt anlagert.

Von den beschriebenen neuen Spaltungsproducten ist bloss das Kynurin näher erforscht.

Durch Arbeiten anderer Chemiker ist sicher gestellt, dass es ein im Pyridinring substituirtes α-Chinolin ist, bei welchem nur die Stellung des Sauerstoffs unbekannt blieb. Bei anderer Gelegenheit sollen Versuche mitgetheilt werden, die sich mit diesem

interessanten Körper beschäftigen, für heute sei nur auf Folgendes aufmerksam gemacht.

Nachdem das Kynurin weit weniger gesättigt ist, als das Cincholeupon, aus diesem oder überhaupt aus der „zweiten Hälfte" des Cinchonins doch nur durch secundäre Processe entstehen kann, kommt dasselbe auch nur in zweiter Linie in Betracht, und desshalb ist die Thatsache, dass Cincholeupon Äthylpyridin liefert aber kein Chinolin, viel entscheidender wie die zweifellose Natur des Kynurins als Chinolinderivat.

Es ist aber weiter die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Kynurin nicht aus der „zweiten Hälfte", sondern secundär aus der Cinchoninsäure entstehe, und Versuche, die in der Richtung angestellt worden sind, die ich aber passender an anderer Stelle beschreibe, setzen diese Bildung ausser allen Zweifel. Hiemit ist der Hypothese, das Cinchonin besässe einen zweiten Chinolinring jegliche Berechtigung entzogen, wie schon die Entstehung des Cinchotenins aus Cinchonin, die merkwürdigerweise stets unberücksichtigt blieb, voraussichtlich machte.

Dass Cincholeupon und Cincholeuponsäure ebenso und letztere derselben Richtung nach optisch drehungsfähig sind, wie das Cinchonin, ist ein wichtiges Argument für ihre nahe Beziehung zu der Muttersubstanz. Es werden desshalb gegenwärtig grössere Quantitäten derselben dargestellt, um ihre Untersuchung fortzusetzen.

Aber schon das in dieser Mittheilung gesammelte Material gestattet nicht unwichtige Schlüsse. Das acetylirte Cincholeupon ist eine ziemlich starke einbasische Säure und zerlegt Carbonate, ebenso die Nitrosoverbindung des Cincholeupons, man ist desshalb wohl berechtigt, in denselben eine Carboxylgruppe anzunehmen. Selbstverständlich muss diese Carboxylgruppe schon in der Muttersubstanz vorgebildet sein, von der aber Metallderivate nicht darzustellen waren.

Dieser Umstand erhält wohl befriedigende Erklärung, wenn die aminartige Natur des Cincholeupons erwogen wird. Das Verhalten desselben bei der Einwirkung von Jodmethyl im Zusammenhange mit jenem bei der Acetylirung und Nitrosirung macht es zweifellos, dass es ein secundäres Amin ist, und bei einem

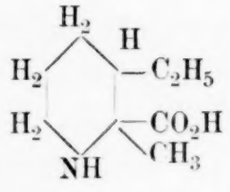
solchen kann es wohl nicht auffallen, dass die Carboxylgruppe in ihrer Wirkung gehemmt sein kann, diese aber zur Geltung kommt, wenn durch den Eintritt elektronegativer Gruppen der widerstreitende Charakter als Amin Abschwächung erfährt.

Bei dieser Annahme, für die auch in der Literatur analoge Fälle vorliegen, ist die Natur des Sauerstoffs aufgeklärt, und damit der negative Erfolg vieler Reactionen, so die Einwirkung von Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Phosphortrichlorid u. a.

Das Cincholeupon enthält, wie sein glatter Übergang in Äthylpyridin beweist, bestimmt eine Äthylgruppe. Seine Überführung in ein Pyridinderivat, seine grosse Beständigkeit machen weiter eine ringförmige Anordnung wahrscheinlich, wie sich schon arithmetisch aus der Sättigung mit Wasserstoff ergibt, da nichts berechtigt doppelte Bindungen anzunehmen.

Sieht man von einem Stickstoff-Kohlenstoffring mit 7 Gliedern ab, der von vorne herein Weniges und nur das Einzige für sich hätte, dass er erklären könnte, wie so bloss eine Seitenkette aufzufinden war, so ist die einfachste Annahme und jene, die den Übergang in ein Pyridinderivat am einfachsten erklärt, die eines sechsgliedrigen mit anderen Worten eines Piperidinringes. Der negative Verlauf einer ganzen Reihe von Reactionen steht mit dieser Annahme in Übereinstimmung. Allerdings ist es dann mit Schwierigkeiten verbunden, die Function des 9. Kohlenstoffatoms aufzuklären. Es bleibt vorderhand nichts übrig, als dasselbe in Form einer Seitenkette anzunehmen, die in Folge besonderer Stellung leicht abspaltbar ist, welche Stellung möglicherweise sowohl durch die NH, als die Carboxylgruppe beeinflusst wird.

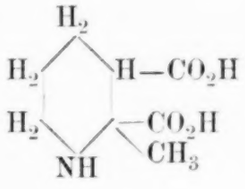
Der Äthylrest ist, wie die Bildung von β-Äthylpyridin nahelegt, in der β-Stellung zu suchen, die zweite Seitenkette und die Carboxylgruppe sind heute mit Sicherheit nicht einzureihen, doch dürfte von den verschiedenen Möglichkeiten die in beistehender Formel gewählte zum Mindesten nicht die unwahrscheinlichste sein.



Die Cincholeuponsäure entsteht, wenn auch schwierig, durch Oxydation des Cincholeupons. Sie liefert mit Zinkstaub destillirt, fast nur Pyridin, in derselben ist also die Äthylgruppe nicht mehr vorhanden; dieser Übergang, sowie ihre ausserordentliche Beständigkeit machen gleichfalls einen Piperidinring wahrscheinlich.

Sie selber erscheint einbasisch, ihr Acetyl, sowie ihr Nitrosoderivat sind zweibasische Säuren, ein Umstand, der in analoger Art wie beim Cincholeupon zu erklären ist, demzufolge die Säure selbst schon zwei Carboxylgruppen besitzen muss, von denen eine aber in der Function durch die NH-Gruppe gestört wird.

Die eine Carboxylgruppe ist zweifellos durch Zerstörung der Äthylgruppe entstanden, und lässt sich die oben angenommene Constitution des Cincholeupons als richtig vorausgesetzt, jene der Cincholeuponsäure durch die Formel



ausdrücken, der dieselben Unsicherheiten anhaften, wie der Cincholeuponformel.

Der wohl nicht zu bestreitende Übergang des Äthyls in Carboxyl ist aber eine Stütze der Annahme, dass schon im Cincholeupon die Carboxylgruppe, ob vermittelst CH_2 oder nicht sei bei Seite gesetzt, an einen der α-Kohlenstoffe des Piperidinringes angelagert sei. Denn in allen anderen Fällen und zunächst in jenem der γ-Stellung müsste man für die Cincholeuponsäure annehmen, die als solche einbasisch ist und ein Carboxyl bestimmt in der β-Stellung besitzt, dass das der NH-Gruppe näher liegende Carboxyl nicht, wohl aber das weiter entfernte durch die NH-Gruppe am Functioniren gehindert werde.

Selbstverständlich können hierüber nur neue Versuche Sicherheit bringen, von denen man auch noch den Übergang zum Pyperidin und die Aufklärung der noch räthselhaften CH_2-Gruppe in beiden Oxydationsproducten des Cinchonins verlangen muss.

Die bisher ausgesprochene Vorstellung berechtigt auch die Constitution des Cinchonins weiter aufzuklären, als bisher möglich war.

Dass im Cinchonin ein Chinolinrest in der *P*-γ-Stellung mit der zweiten Hälfte verbunden ist, steht ausser Zweifel; dass dieser als solcher und nicht hydrirt vorliegt, dürfte durch die hier festgestellten Thatsachen wohl auch erledigt sein.

Die Beobachtungen, die hier mitgetheilt sind, führen weiter zu der Annahme, dass im Cinchonin der Chinolinring mit einem äthylirten Pyridinring durch mindestens zwei C-Atome verbunden ist, die bei der Oxydation die zwei Carboxyle der Cinchoninsäure und des Cincholeupons liefern.

Damit wäre die Stellung von 18 C-Atomen erklärt, die des 19. aber noch sicher zu stellen, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem noch zweifelhaften Kohlenstoff des Cincholeupons, sowie mit jenem, das bei der Oxydation des Cinchonins zu Cinchotenin als Ameisensäure abgespalten wird.

Weitere Schlüsse auf die Constitution des Cinchonins zu ziehen, ist für den Augenblick nicht und überhaupt nicht früher möglich, bevor Widersprüche zwischen früheren Beobachtungen und den hier mitgetheilten behoben sind.

Hieher gehört vor Allem der Widerstreit zwischen der geläufigen, streng genommen nicht streng bewiesenen Anschauung, das Cinchonin wäre ein zweifach tertiäres Amin und der Auffassung des Cincholeupons als secundäre Base.

Was man über die Dihalogenalkyl-Additionsproducte des Cinchonins weiss, lässt sich auch dann erklären, wenn man dieses Alkaloid als tertiär-secundär auffasst, und dann steht nichts im Wege, den Rest des secundären Cincholeupons im Cinchonin präformirt anzunehmen, doch ist schon mit Rücksicht darauf, dass die Stelle eines Kohlenstoffatoms noch ganz unbekannt ist, Entscheidung vor weiteren Versuchen nicht zu schaffen.

Diese Unsicherheit greift nothwendig auch noch in eine andere Frage ein, die nämlich über die Art des Cinchoninsauerstoffes, denn jene Thatsachen, die als Beweise gelten, im Cinchonin sei eine Hydroxylgruppe, können ebenso gut auch für die Anwesenheit einer Imidogruppe ins Feld geführt werden. Versuche, diesen Punkt aufzuklären, sind im hiesigen Institute im Gange.

Am schwierigsten sind die hier entwickelten Ansichten mit jenen in Übereinstimmung zu bringen, zu welchen W. Königs

und W. H. Comstock im Verlaufe ihrer schönen Untersuchungen über das Cinchonin und andere Chinaalkaloide gelangten, und die in der Annahme eines Benzolringes in der „zweiten Hälfte" des Cinchonins gipfeln.

Nachdem aber die hier beschriebenen Spaltungsproducte des Cinchonins stickstoffhältig sind, eine Umlagerung bei diesen desshalb zwar nicht ausgeschlossen, aber nicht unbedingt nothwendig ist, während die von König's studirten Verbindungen den Stickstoff der „zweiten Hälfte" des Cinchonins bestimmt nicht enthalten und demnach durch Processe entstehen, bei denen energische Änderungen von vorneherein sehr wahrscheinlich sind, glaube ich, dass die von Königs und Comstock gemachten Beobachtungen die hier niedergelegten Ansichten nicht direct berühren.

Die von Königs durchgeführte eigenthümliche Spaltung des Cinchonins wird gewiss bei Feststellung der noch unbekannten Details von sehr grosser Wichtigkeit sein und besonders bei Lösung der Frage, wo der Sauerstoff angelagert ist, entscheidenden Einfluss haben.

Studie über Azotoluole

von

Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Die Kenntniss der Homologen des Azobenzols wird immer spärlicher, je höher wir in der Reihe aufsteigen und beschränkt sich auf relativ wenige Thatsachen, die durch die Untersuchungen von Werigo, Jaworsky, Melms, Petriew und endlich G. Schultz festgestellt worden sind; doch sind die Angaben bezüglich der Substitutionsproducte theilweise widersprechend und lückenhaft. Dies hat wohl seinen Grund darin, dass die Stellung der Azotoluole erst später bekannt wurde, dass ferner das Materiale ungleich schwieriger zu beschaffen ist, wie das Azobenzol, und dass auch die Darstellungsmethoden für kleinere Mengen viel zu wünschen übrig lassen. Am zugänglichsten ist noch das Paraazotoluol (β-Azotoluol) und Orthoazotoluol (α-Azotoluol) und beziehen sich die Angaben hauptsächlich auf diese Substanzen.

Paraazotoluol.

$$\underset{(4)}{CH_3}\underset{}{C_6}\underset{(1)}{H_4}\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\underset{}{C_6}\underset{(4)}{H_4}.\underset{(4)}{CH_3}.$$

Dasselbe wurde von den Herren Werigo (Zeitschr. für Chemie 1864, S. 481) und Jaworsky dargestellt, später von Petriew und endlich von Schultz (Berl. Ber. 17, S. 472), welch' letzterer die Darstellungsweisen auch besprach, untersucht. Schon Herr Schultz fand, dass die Ausbeuten an Azokörpern um so schlechter werden, je grösser die Anzahl der den Benzolkern substituirenden Wasserstoffatome ist. Die Methode, die zuerst

angewendet wurde (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung), empfiehlt sich überhaupt für grössere Mengen nicht, auch erhält man leicht Azoxytoluol — doch gibt dieselbe ein gutes Resultat bei kleinen Mengen. Schultz hat eine alkoholische Kalilösung verwendet und darin das Paranitrotoluol gelöst, erwärmt und mit Zinkstaub reducirt. Aber auch diese Methode gibt nach seiner Angabe nur circa 20% Gesammtausbeute. Als bestes Verfahren zur Gewinnung grösserer Mengen habe ich nun die Reduction des *p*-Nitrotoluols mit wässeriger Natronlauge und Zinkstaub gefunden, eine Methode, die ja beim Azobenzol sehr gute Ausbeuten liefert. Da aber die Reaction wegen Bildung von vielen Nebenproducten beim Paraazotoluol nicht so glatt verläuft, so müssen genau folgende Gewichtsverhältnisse eingehalten werden. 100 Theile einer 25—30° Bè. starken Natronlauge werden auf 100° C. erhitzt, dann 100 Theile *p*-Nitrotoluol eingetragen und nach und nach 100—110 Theile Zinkstaub unter stetem Umrühren hinzugefügt. Die Masse wird dann von selbst so heiss, dass ein Erhitzen von aussen weiter nicht erfolgen darf. Wenn der Process richtig geleitet wurde, so muss die Reactionsmasse fast trocken sein; auf dem Natriumzinkoxyd scheidet sich das Paraazotoluol (nebst Azoxytoluolen etc.) als orangerothes Öl ab, das abgegossen werden kann und sofort zu einer orangegelben strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Product muss desshalb gleich abgegossen werden, weil sonst die Reaction weiter geht und das Azotoluol in Hydrazotoluol überführt wird. Die Rückstände enthalten noch Azotoluol und kann dasselbe durch successive Behandlung mit Rohbenzol und Alkohol entfernt werden.

Die rothe Krystallmasse gibt, einmal aus heissem Eisessig krystallisirt, völlig reines Paraazotoluol vom Schmelzpunkte 144° C. (der Schmelzpunkt wurde auch von Petriew 144° C. gefunden, von Melms 137° C.); aus der Mutterlauge scheidet sich bei Wasserzusatz ein rothbraunes Öl ab, das krystallinisch unter Wasser erstarrt; dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, liefert drei Producte, von denen eines bei 109° C. schmilzt und in schönen orangerothen Nadeln krystallisirt, das zweite bei 75° C. schmilzt und in gelben Nadeln erhalten werden kann, während das dritte bei 70° C. schmilzt und in feinen blassgelben

Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich identisch ist mit dem von Melms erhaltenen Azoxytoluol.

Die alkoholischen Lösungen, der Zinkstaub und Zinknatriumoxyd enthaltenden Rückstände, enthalten vorwiegend Hydrazotoluol (Schmelzpunkt 126° C.). Die Gesammtausbeute an Reductionsproducten beträgt, auf die Menge des Nitrotoluols gerechnet 58—60%, oder auf die theoretische Ausbeute von Azoxy- und Azotoluol gerechnet: 59—60° Azotoluol, 15—16% Azoxytoluol und 1—2% Hydrazotoluol.

Das Paraazotoluol scheidet sich aus der Eisessiglösung in brillantglänzenden, rhombischen Krystallnadeln aus, die in Alkohol, Äther, Benzol und Petroleumäther beim Erwärmen leicht löslich sind, auch kochende Salzsäure nimmt das Azotoluol leicht auf; von Schwefelammonium wird es leicht in Hydrazotoluol reducirt, welches letztere in grossen, farblosen, monoklinen Tafeln krystallisirt und bei 126° C. (nicht 124° C., wie früher angegeben wurde) schmilzt. Die Umwandlung in das isomere Tolidin, welche Melms versucht, später Schultz wiederholt, geht übrigens nicht glatt vor sich und sind die Ausbeuten an Tolidin aus Paraazotoluol nur äusserst wenig ergiebig. Die Methode von Schultz beruht darauf, Paraazotoluol mit Zinn und Salzsäure mehrere Tage sich selbst zu überlassen — Melms reducirt das Hydrazotoluol mit Schwefeldioxyd in alkoholischer Lösung. Letztere Methode gibt noch eine bessere Ausbeute. Bei der Oxydation des Paraazotoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht nicht Azoxytoluol, sondern ein bei 132° C. schmelzender, in orangerothen Tafeln krystallisirender Körper, dessen Untersuchung ich mir vorbehalte. Die Oxydation geht, so viel bis jetzt festgestellt, verschieden von der des Azobenzols vor sich, welches bekanntlich Azoxybenzol und schliesslich Chinon liefert.

Das Paraazotoluol oxydirt zu einem neutralen Körper und sind die Methylgruppen intact — der entstehende Körper enthält keine Carboxylgruppe, was doch eigentlich zu erwarten wäre. Alle Versuche, aus $CH_3C_6H_4N = NC_6H_4CH_3$ die Paraazobenzoësäure zu erhalten, gaben nur ein negatives Resultat.

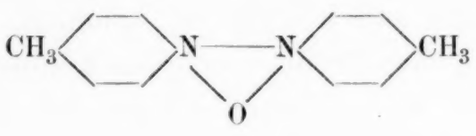
Azoxytoluole.

Bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Zink und Natronlauge entstehen ausser dem Paraazotoluol und Hydrazotoluol noch drei Producte, von denen eines bei 109° C., das zweite bei 75° C. und das dritte bei 70° C. schmelzen. Das letztere ist wohl identisch mit dem von Melms und Petriew gefundenen β-Azoxytoluol, dessen Schmelzpunkt von ersterem zu 70° C., von letzterem zu 59° C. angegeben wird. Die bei 109° und 75° C. schmelzenden Producte erhält man aus der Mutterlauge, welche beim Umkrystallisiren des „Rohazotoluols" (siehe Darstellung des Paraazotoluols) aus Eisessig abfällt; dieselbe krystallisirt nach einiger Zeit und erhält man ein Product, das bei 81—83° schmilzt.

Wird dieser Theil aus Alkohol umkrystallisirt, so fällt beim Erkalten zuerst ein dem Paraazotoluol sehr ähnlicher Körper (Schmelzpunkt 109° C.) heraus und später krystallisirt ein bei 75° C. schmelzendes, sehr homogenes Product, welches in flachen Prismen, die orangeroth sind, krystallisirt; dasselbe erscheint als identisch mit dem durch Oxydation des Paraazotoluols mit Salpetersäure (in essigsaurer Lösung) erhaltenen, später beschriebenen Azoxytoluol vom Schmelzpunkte 75° C. Die Analysen des letzteren ergaben die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$.

Wenn die noch auszuführende Moleculargewichtsbestimmung die Formel bestätigt, so ist dieses Azoxytoluol ein eigenthümliches Isomer des bei 70° C. schmelzenden Azoxytoluols.

Der Theorie nach kann das Paraazotoluol nur ein Azoxytoluol von der Formel:



liefern.

Das bei 70° C. schmelzende Azoxytoluol krystallisirt aus Alkohol in blassgelben, centimeterlangen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus Petroleumäther (Siedepunkt 49—50° C.) in tafelförmigen gelben Krystallen, die dem monoklinen Systeme angehören. Die Messungen, welche Herr Hofrath V. v. Zepharovich

auszuführen, die Liebenswürdigkeit hatte, ergaben folgende Zahlen:

Monosymmetrische Axen: $a : b : c = 1 \cdot 4993 : 1 : 1 \cdot 0198$

Winkel $\beta\ (a, c) = 75°\ 29'$

$a : c = 75°\ 29'$	$p : c = 81° — 49^1/_2'$
$p : a = 55\ \ 26$	$o : c = 45\ \ -23^1/_2$

Formen: $\infty P \infty\ (a)\ \ oP\ (c).\ \ \infty P\ (p).\ \ \infty P2\ (\pi) — P\ (o).$

Die Isomerie dieser beiden Körper ist jedenfalls durch moleculare Bestimmungen erst festzustellen; soweit die Untersuchungen bislang ergeben haben, verhalten sich beide Körper wie Azoxytoluole, da sie bei der Reduction Hydrazotoluol (Para-) liefern.

Behandelt man die Körper mit Brom (2 Moleküle) in eisessigsaurer Lösung, so erhält man aus jedem zwei Bromide, welche die Schmelzpunkte 92° C., 85° C. und 57° C. zeigen, und zwar gibt das bei 75° C. schmelzende Azoxytoluol ein schwerer lösliches, in grossen blassorangen Prismen krystallisirendes Monobromid (92° C.), die Mutterlauge das bei 57° schmelzende Product. Das bei 70° C. schmelzende Azoxytoluol ein bei 85° C. in grossen Pyramiden krystallisirendes, nebst einem ebenfalls bei 57°—58° schmelzenden Körper.

Bromsubstitutionsproducte.

Petriew [1] hat zuerst nachgewiesen, dass durch Vereinigung von Brom mit β-Azotoluol (Paraazotoluol) ein Monosubstitutionsproduct entsteht, welches in orangegelben concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt und bei 136° C. schmilzt. Da ich auf diese Art nie ein homogenes Product erzielen konnte, so habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Erb die Reaction genauer studirt und gefunden, [2] dass ein bei 138·5° C. schmelzendes Bromproduct leicht durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Paraazotoluol in Eisessig erhalten wird, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem von Petriew entdeckten (dessen

[1] Berl. Berichte VI, S. 556.

[2] Berl. Berichte XX, S. 363.

Schmelzpunkt 136°). Weitere Untersuchungen, die ich mit Herrn Karl Reimann angestellt, haben nachgewiesen,[1] dass neben dem bei 138·5° C. schmelzenden Bromid noch ein zweites Monobromid und endlich ein Dibromid gebildet wird, von welchen das erstere bei 128° C. schmilzt, das letztere aber bei 75° C.

Man erhält die Bromproducte glatt bei Anwendung der theoretischen Menge Brom, welches nach und nach zu einer auf 100° C. erhitzten Lösung von Paraazotoluol und Eisessig zugesetzt wird. Nach circa halbstündigem Erhitzen scheiden sich rubinrothe, im reflectirten Lichte grün schillernde, spiessige Krystalle ab, die aus vielfach übereinander gesetzten rhombischen Pyramiden bestehen. Lässt man die Reactionsmasse erkalten, so scheidet sich die grösste Menge des bei 138·5° C. (corrigirt 139° C.) schmelzenden Bromides ab, während das zweite, bei 128° C. schmelzende, nebst dem öligen Dibromid in der Mutterlauge zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das erste Bromid in goldglänzenden, dünnen Tafeln oder in sehr flachen Nadeln der Combination ∞P, oP, $\infty \bar{P} \infty$.

Um die Stellung der Bromatome zu dem „Azo"-Stickstoff zu bestimmen, versuchten wir den Abbau mit Zinn und Salzsäure; das gebildete Bromparatoluidin liess sich aber von dem Paratoluidin nicht trennen. Dasselbe negative Resultat erzielten wir beim Abbau des zweiten bei 128° C. schmelzenden Bromides, welches aus der Mutterlauge mit Wasser abgeschieden und von dem ihm anhaftenden öligen Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol (95%) gereinigt wurde. Dieses zweite Bromazotoluol krystallisirt in kleinen, orangegelben Blättchen, die in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol sehr leicht löslich sind.

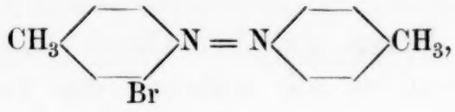
Beide Producte sind der Analyse nach, Monobromazotoluole der Formel $C_{14}H_{13}BrN_2$.[2] Der Abbau gelang uns aber dadurch, dass wir eine Sulfogruppe in die Bromide einführten und dann mit Zinn und Salzsäure in beide Componenten trennten. Das erste Bromid (139° C.) liefert mit rauchender Schwefelsäure, in welcher es sich mit grüner Farbe löst, eine Monosulfosäure die in Kalium- und Natriumsalzen, sowie Kupfersalzen gelbe Nieder-

[1] Berl. Berichte XXI, S. 1213.

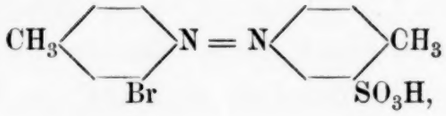
[2] Die Brombestimmungen waren 28·04—28·11.

schläge selbst in verdünnter Lösung erzeugt.[1] Das bei 128° C. schmelzende eine Monosulfosäure unter gleichen Umständen, welche leicht lösliche Salze liefert.

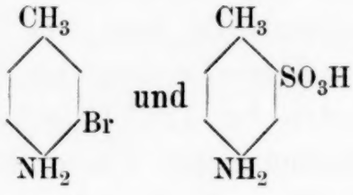
Die eingehende Beschreibung der Darstellung, sowie der Eigenschaften der Monobromazotoluolmonosulfosäuren haben wir in den Berliner Berichten, Bd. XXI, S. 119 und S. 1214 publicirt und genügt es, hier auf diese Abhandlungen zu verweisen. Durch Abbau des bei 138·5° schmelzenden Bromides, respective seiner Sulfosäure erhielten wir: Metabromparatoluidin 1·3—4 und Paratoluidinorthosulfosäure 1·2—4, somit entspricht das Bromazotoluol der Formel:



die Sulfosäure:



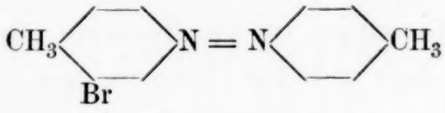
welche in die Componenten



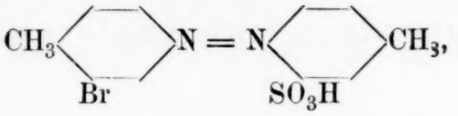
zerfällt.

Das bei 138·5° schmelzende Bromid ist Orthobromazotoluol die Azogruppe —N = N— in 1 gedacht.

Das bei 128° C. schmelzende Bromid ist ein Metabromazotoluol von der Formel:

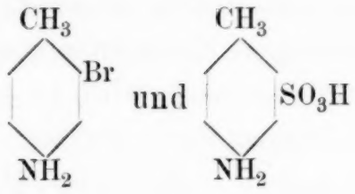


und seine Sulfosäure =



[1] Berl. Berichte 1888, S. 1214 u. ff.

da sie beim Abbau in



zerfällt.

Durch Nitriren der Monobromide des Parazotoluols entstehen zwei Nitroproducte, die aus Salpetersäure in mikroskopischen Nadeln krystallisiren. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol gibt das bei 128° C. schmelzende Bromid ein in Blättern krystallisirendes Nitrobromderivat, das bei 138° C. schmelzende ein in langen, monoklinen Nadeln krystallisirendes Product, deren Stellung bislang noch nicht bestimmt werden konnte.

Nitroderivate des Paraazotoluols.

Uber diese liegen nur wenige Angaben von Petriew (siehe die oben citirte Abhandlung) vor, und auch diese beziehen sich auf ein nicht ganz reines Ausgangsmaterial, da der Verfasser selbst in der oben citirten Abhandlung angibt, dass das Trinitroazoxytoluol aus dem β-Azotoluol (Para-) identisch wäre mit dem aus α-Azotoluol erhaltenen; letzteres ist, wie sich später herausgestellt, Orthoazotoluol.

Petriew erhielt durch Einwirkung von 1·41-er Salpetersäure auf β-Azotoluol ein Mononitroazotoluol, Schmelzpunkt 76° C., ein Dinitroazotoluol 110° C., von denen das erste weiss sein soll, das zweite in gelben Nadeln krystallisirt.

Durch energische Nitrirung mit warmer rauchender Salpetersäure von 1·54 Volumgewicht hat Herr Petriew ein Trinitroazoxytoluol erhalten.

Die Nitrirung des Paraazotoluols, welches von mir völlig rein (aus Eisessig krystallisirt, Schmelzpunkt 144° C.) verwendet wurde, geht, wie bei allen aromatischen Körpern mit Seitenketten, sehr energisch vor sich, und entstehen bei Anwendung von 1·51 ° Salpetersäure vorwiegend Trinitroproducte.

Trägt man 100 *g* Azotoluol nach und nach in 300 cm^3 Salpetersäure (Volumgewicht 1·51), ohne dass die Temperatur

30—35° C. übersteigt, so resultirt eine Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit Krystallkrusten absetzen, bis schliesslich die ganze Masse nach wenigen Stunden erstarrt. Die gewaschene und getrocknete Reactionsmasse wird in kaltem Aceton gelöst, wobei sich das Dinitroazotoluol auflöst; der Rückstand mit siedendem Äther behandelt, liefert zwei Producte: ein schwer lösliches (α) und ein in heissem Aceton leicht lösliches (β) Trinitroazotoluol.

Trinitroazotoluole.

$(C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2)$.

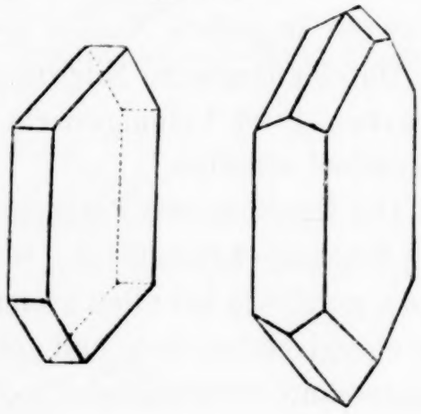
Das in siedendem Aceton schwer lösliche Trinitroazotoluol (α) wird aus Eisessig, in dem es in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 189° C. (uncorrigirt). Die Krystalle, welche Hofrath V. von Zepharovich gemessen hat und dem ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit meinen besten Dank ausspreche, sind Combinationen von

$$\infty P\bar{\infty}\,(a) . \infty P\breve{\infty}\,(b) . oP(c) . {}^1P\breve{\infty}\,(q') . {}^1/_2, P, \bar{\infty}\,(\rho').$$

Axenwinkel	$\alpha = (c,b)$	113° 46′	Kantenwinkel	$a : c =$	69° 43′
	$\beta = (ca)$	115 3		$b : c =$	71 22
	$\gamma = ab$	72 29		$a : b =$	99 3
				$q' : b' =$	48 40
				$\rho' : a' =$	62 21

Die gewöhnliche Form, in welcher das α-Trinitroazotoluol krystallisirt, ist Fig. 1 und 2.

Fig. 1 und 2.



Die Analysen der Verbindung sind wegen der Explodirbarkeit des Präparates in der Hitze, schwer auszuführen; dieselben gelingen nur, wenn das Trinitroproduct gut mit CuO auf dem Schiffchen gemischt und sehr langsam verbrannt wird. Die Resultate sind meist etwas zu niedrig, weil bei aller Vorsicht die Zersetzung doch nur ruck-

weise vor sich geht und die CO_2-Bläschen zu rasch den Kaliapparat passiren. Die Verbrennungen, die mein früherer Assistent Herr L. Erb mit mir ausführte sowie die, die ich später selbst machte, gaben:

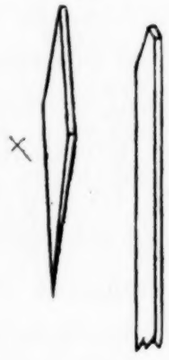
			theoretisch
C = 47·48	48·25	48·33	48·63
H = 3·25	3·41	3·06	3·20
N = 20·57	20·66	—	20·29.

Behandelt man das α-Trinitroazotoluol mit alkoholischer Kalilauge oder aber mit Amonhydrosulfid und wässeriger Kalilauge, so tritt eine eigenthümliche Rothfärbung ein und bilden sich intermediäre Substitutionsproducte, wahrscheinlich Nitrolsäuren, deren Untersuchung ich mir vorbehalte. Die Nitroazokörper geben unter gleichen Umständen blaue Färbungen, die von Nitrolsäuren herrühren, deren Formel ich in diesen Berichten 1885, S. 157 u. ff. beschrieb.

Durch Amonhydrosulfid wird das α-Trinitroparaazotoluol in ein satt gelb gefärbtes Amidoderivat überführt.

In essigsaurer Lösung bewirkt Zinkstaub eine prächtig bordeauxrothe Färbung und erstarrt das Zinkdoppelsalz des gebildeten Amidokörpers zu prächtigen, langgestreckten Krystallnadeln.

Fig. 3.



Das β-Trinitroazotoluol scheidet sich aus Acetonlösung (siehe oben) in gelblichen wolligen Nadeln ab, aus Eisessig sowie Benzol krystallisirt dasselbe in blassgelben, oft centimeterlangen seideglänzenden Nadeln, die sehr dünn sind und unter dem Mikroskope beiliegende Form (Fig. 3) zeigen.

Der Schmelzpunkt derselben ist: 138° C.

In Alkohol, Benzin sind dieselben in der Wärme löslich. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

		theoretisch
C = 47·85	48·01	48·63
H = 4·33	3·60	3·20
N = —	20·40	20·29.

30—35° C. übersteigt, so resultirt eine Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit Krystallkrusten absetzen, bis schliesslich die ganze Masse nach wenigen Stunden erstarrt. Die gewaschene und getrocknete Reactionsmasse wird in kaltem Aceton gelöst, wobei sich das Dinitroazotoluol auflöst; der Rückstand mit siedendem Äther behandelt, liefert zwei Producte: ein schwer lösliches (α) und ein in heissem Aceton leicht lösliches (β) Trinitroazotoluol.

Trinitroazotoluole.

$(C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2)$.

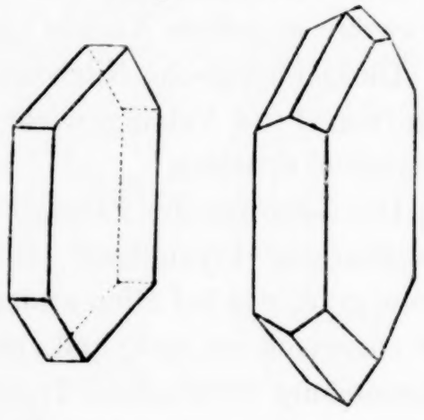
Das in siedendem Aceton schwer lösliche Trinitroazotoluol (α) wird aus Eisessig, in dem es in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 189° C. (uncorrigirt). Die Krystalle, welche Hofrath V. von Zepharovich gemessen hat und dem ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit meinen besten Dank ausspreche, sind Combinationen von

$$\infty P\breve{\infty}(a).\infty P\breve{\infty}(b).oP(c).{}^1P\breve{\infty}(q').{}^1/_2,P,\breve{\infty}(p').$$

Axenwinkel	$\alpha = (c,b)$	113° 46′	Kantenwinkel	$a:c =$	69° 43′
	$\beta = (ca)$	115 3		$b:c =$	71 22
	$\gamma = ab$	72 29		$a:b =$	99 3
				$q':b' =$	48 40
				$p':a' =$	62 21

Die gewöhnliche Form, in welcher das α-Trinitroazotoluol krystallisirt, ist Fig. 1 und 2.

Fig. 1 und 2.



Die Analysen der Verbindung sind wegen der Explodirbarkeit des Präparates in der Hitze, schwer auszuführen; dieselben gelingen nur, wenn das Trinitroproduct gut mit CuO auf dem Schiffchen gemischt und sehr langsam verbrannt wird. Die Resultate sind meist etwas zu niedrig, weil bei aller Vorsicht die Zersetzung doch nur ruck-

weise vor sich geht und die CO_2-Bläschen zu rasch den Kaliapparat passiren. Die Verbrennungen, die mein früherer Assistent Herr L. Erb mit mir ausführte sowie die, die ich später selbst machte, gaben:

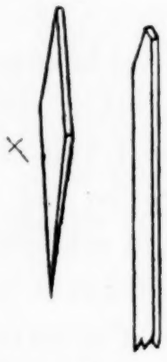
			theoretisch
C = 47·48	48·25	48·33	48·63
H = 3·25	3·41	3·06	3·20
N = 20·57	20·66	—	20·29.

Behandelt man das α-Trinitroazotoluol mit alkoholischer Kalilauge oder aber mit Amonhydrosulfid und wässeriger Kalilauge, so tritt eine eigenthümliche Rothfärbung ein und bilden sich intermediäre Substitutionsproducte, wahrscheinlich Nitrolsäuren, deren Untersuchung ich mir vorbehalte. Die Nitroazokörper geben unter gleichen Umständen blaue Färbungen, die von Nitrolsäuren herrühren, deren Formel ich in diesen Berichten 1885, S. 157 u. ff. beschrieb.

Durch Amonhydrosulfid wird das α-Trinitroparaazotoluol in ein satt gelb gefärbtes Amidoderivat überführt.

In essigsaurer Lösung bewirkt Zinkstaub eine prächtig bordeauxrothe Färbung und erstarrt das Zinkdoppelsalz des gebildeten Amidokörpers zu prächtigen, langgestreckten Krystallnadeln.

Fig. 3.



Das β-Trinitroazotoluol scheidet sich aus Acetonlösung (siehe oben) in gelblichen wolligen Nadeln ab, aus Eisessig sowie Benzol krystallisirt dasselbe in blassgelben, oft centimeterlangen seideglänzenden Nadeln, die sehr dünn sind und unter dem Mikroskope beiliegende Form (Fig. 3) zeigen.

Der Schmelzpunkt derselben ist: 138° C.

In Alkohol, Benzin sind dieselben in der Wärme löslich. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

		theoretisch
C = 47·85	48·01	48·63
H = 4·33	3·60	3·20
N = —	20·40	20·29.

Reductionsmittel, wie alkoholischer Amonhydrosulfid geben schwarzviolette Färbungen ebenso alkoholische Kalilauge. Zinkstaub verfärbt die essigsaure Lösung zuerst olivebraun, dann roth und scheidet sich das durch Reduction entstandene Zinkdoppelsalz ebenfalls in Krystallen ab. Rauchende Schwefelsäure löst schon in der Kälte und liefert eine rothbraune Lösung; α-Trinitroazotoluol wird von Schwefelsäure mit kirschrother Farbe aufgenommen. Beide liefern Sulfosäuren.

Dinitroazotoluol.

Dasselbe befindet sich in der acetonalen Lösung, welche durch Auslaugen der früher erwähnten, durch directe Nitrirung von Paraazotoluol erhaltenen Reactionsmasse, mit kaltem Aceton resultirt. Die nach dem Verdunsten des Acetons zurückbleibenden Nadeln werden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und zeigen nachher einen constanten Schmelzpunkt von 114° C.

Aus Eisessig, sowie Benzol scheiden sich langgestreckte Prismen aus, Äther und Chloroform lösen ebenfalls leicht. Die Analysen ergaben $C = 55 \cdot 81$, $H = 4 \cdot 24$.

Reductionsmittel färben zuerst violett, dann braungelb. Mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung abgebaut, wird es rothgelb und liefert ebenfalls Krystalle. Letztere Reaction benützte ich mit Herrn Carl Reimann zur Lösung der Stellungsfrage, die wir seinerzeit bis dieselbe abgeschlossen ist, veröffentlichen. So viel sei nur hier bemerkt, dass wir dadurch zu noch nicht bekannten Triamidotoluolen gekommen sind, welche die charakteristische Eigenschaft besitzen, in ätherischer Lösung wie Eurhodine prächtig grün zu fluoresciren. Die Stellungsfrage ist bei den Azotoluolen sehr complicirt, weil Toluilendiamine und schliesslich Körper entstehen die bislang in der Stellung unbekannt sind, deren Stellung aber eben durch die Structur des Paraazotoluols beschränkt und somit a priori gegeben. Das Studium der Nitroverbindungen des Azotoluols wurde von mir eben aus dem Grunde unternommen, um endlich zu Tri- und Tetraamidotoluolen zu gelangen.

Auch das Dinitroazotoluol liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure.

Mononitroazotoluol.

Das Mononitroderivat entsteht nicht bei der Nitrirung des Paraazotoluols mit rauchender Säure. Zuerst versuchte ich mit Herrn L. Erb die Nitrirung in Eisessig vorzunehmen, wir erhielten aber einen bei 75° C. in orangerothen Nadeln schmelzenden Körper, der sich als Azoxytoluol aus der Analyse berechnete; auch die neuerlich angestellten Versuche bestätigen die Annahme.

Gefunden .....C = 74·61—H = 6·71
Berechnet .....C = 74·34—H = 6·20.

Daneben entsteht ein öliges Product, welches schwer erstarrt und ein Nitroproduct ist. Behandelt man Paraazotoluol in der Kälte mit 1·45gradiger Salpetersäure, so schmilzt es zu einem braunen Öl, das nach und nach auf der Oberfläche der Salpetersäure erstarrt. Dieses liefert mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt einen bei 80° C. schmelzenden Körper, der in grossen monoklinen Nadeln krystallisirt. Die Krystallmessungen hat Herr Hofrath V. von Zepharovich übernommen und werde ich dieselben in der nächsten Arbeit veröffentlichen. Auch das Mononitroazotoluol reducirt leicht zu einem Amidoazotoluol.

Tetranitroazotoluol.

$(C_{14}H_{10}(NO_2)_4N_2)$.

Wenn das α-Trinitroazotoluol in kalter, rauchender (1·51) Salpetersäure gelöst wird, so scheiden sich brillantglänzende trikline Krystalle beim freiwilligen Verdunsten der Lösung aus, die schwefelgelb sind und an den Pinakoïdflächen einen blauen Schimmer zeigen. Die Analyse gab:

			theoretisch
C =	42·77	42·81	43·07
H =	2·50	2·61	2·56

was auf ein Tetranitroazotoluol deutet. Beim Erhitzen verpufft das Nitroproduct heftig und haben wir bei der Analyse immer etwas zu niedrige Resultate erhalten. Der Schmelzpunkt ist 198—200° C. und ist das vielleicht die Verbindung, die Petriew für Trinitroazoxytoluol hielt. (Schmelzpunkt 201°.)

Die Messungen der Krystalle, welche Hofrath V. von Zepharovich ausgeführt hat, gaben folgende Verhältnisse:

Axenlängen: $a:b:c = 0{\cdot}8399:1:1{\cdot}0125$ [1]

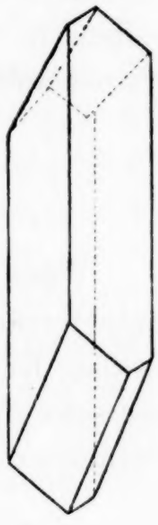
Axenwinkel: $\alpha(cb) = 115°\ 28'$
$\beta(c\alpha) = 114\ \ 53$
$\gamma(ab) = \ 71\ \ 46$

Kantenwinkel: $a:c = \ 70°\ 30'$ $\quad q':b' = 64°\ 12'$
$b:c = \ 69\ \ 45$ $\quad r':a' = 49\ \ 15$
$a:b = \ 99\ \ 17$ $\quad p':a' = 75\ \ 46$

Formen, asymmetrisch: $\infty P\bar{\infty}(a) . \infty P\breve{\infty}(b) . 0P(c)' P\breve{\infty}(q') . |P|\bar{\infty}(r') . {}^1/_2|P|\bar{\infty}(p')P\breve{2}(u''')$.

Die Krystalle sind gewöhnlich nur von beistehender Form (Fig. 4).

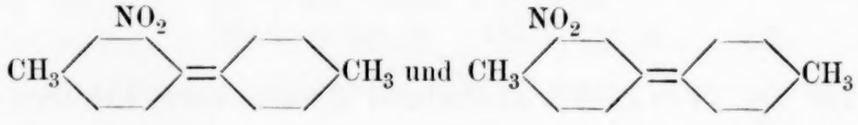
Fig. 4.



Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure zersetzte sich die Verbindung theilweise, bei sehr vorsichtigem Erwärmen liefert das Tetranitroazotoluol eine Sulfosäure, deren Kalisalz in flachen Nadeln krystallisirt.

Für die Stellungsfrage von besonderer Wichtigkeit erschienen mir die Versuche der Überführung der einzelnen Nitroproducte in einander, da ja der Abbau der höheren aus Mangel an Kenntniss der daraus entstehenden Amidokörper keinen Aufschluss geben kann.

Das Mononitroderivat kann nur zwei Stellungen haben und zwar:



[1] Auch bei den Nitroazotoluolen zeigt sich, dass der Eintritt der NO_2-Gruppe nur eine Verlängerung der Axen ohne Änderung des Systemes bewirkt, wie dies auch an anderen Nitrokörpern nachgewiesen wurde.

Wird das Monoderivat mit Salpetersäure (Volumgewicht 1·45) nochmals kalt nitrirt, so liefert es das Dinitroazotoluol [1] vom Schmelzpunkte 114° C., also dasselbe wie bei directer Nitrirung von Azotoluol (Para-) mit rauchender Salpetersäure (1·51) erhalten wird und noch ein nicht näher untersuchtes Product. Durch Nitriren des Dinitroazotoluols (Schmelzpunkt 114° C.) entsteht fast ausschliesslich nur α-Trinitroazotoluol 187° C., sowohl das α-Trinitroazotoluol als das β-Trinitroazotoluol geben bei der Nitrirung ein und dasselbe Tetranitroazotoluol. In dieser Beziehung verhalten sich die Nitroazotoluole wesentlich anders als die Nitroazobenzole.[2] Gerade durch den Umstand, dass sämmtliche Nitroderivate nur ein Tetranitroderivat geben, das überhaupt nur in vier Isomerien existiren kann, eröffnet sich die Möglichkeit der Stellungsfrage des Nitro- und Amidokörper der Azotoluole zu lösen. Die Versuche werde ich mir erlauben in einer nächsten Abhandlung in diesen Berichten zu publiciren.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Herrn L. Erb, sowie meinem jetzigen Assistenten, Herrn Carl Reimann, für die freundliche Mitwirkung an den Arbeiten meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1] Bei Anwendung warmer Salpetersäure (1·45), entsteht ein blassgelbes Nitroproduct vom Schmelzpunkte 104.

[2] Siehe Sitzungsber. d. k. Akad., Bd. XCIII, S. 623.

Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen

von

Dr. **Julian Schramm,**

Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette.

Isopropylbenzol.

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes [1] unternahm ich die Untersuchung des Isopropylbenzols, denn es war wahrscheinlich, dass es sich am Lichte gegen Brom anders verhalten wird, wie die Kohlenwasserstoffe mit normalen Seitenketten. Wie ich nämlich bereits bewiesen habe, substituirt Brom in den letztgenannten Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung des Lichtes ein Wasserstoffatom an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome der Seitenkette, und bei weiterer Einwirkung auch das zweite Wasserstoffatom an demselben Orte des Moleküls. Weil nun das Isopropylbenzol an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome nur ein einziges Wasserstoffatom enthält, so war die Möglichkeit eines analogen Verhaltens dieses Kohlenwasserstoffes im Voraus ausgeschlossen. Aber auch die in absoluter Finsterniss, sowie die in Gegenwart von Jod entstehenden Bromsubstitutionsproducte des Isopropylbenzols erweckten Interesse. Ich habe nämlich bewiesen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit

[1] Ber. Bd. 18, 350, 606, 1272; Bd. 19, 212.

einer normalen Seitenkette unter den genannten Bedingungen Gemische von *o*- und *p*-Bromderivaten liefern. Da nun nach Jacobsen das Isopropylbenzol in Gegenwart von Jod reines *p*-Bromisopropylbenzol liefern soll,[1] was später auch von R. Meyer bestätigt wurde,[2] so schien mir auch diese Thatsache wichtig genug, um sie einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

In der Finsterniss wirkt Brom langsam auf Isopropylbenzol ein und substituirt den Wasserstoff im Benzolkern des Kohlenwasserstoffes. Es gelang mir aber nicht, die Reaction quantitativ durchzuführen, wiewohl ich in absoluter Finsterniss und unter Kühlung mit Wasser arbeitete, erfolgte in geringem Grade die Substitution auch in der Seitenkette, und desshalb ist zur praktischen Darstellung des Productes das Bromiren in Gegenwart von Jod mehr geeignet. Weil das *p*-Bromisopropylbenzol nach Jacobsen bei 217° C. siedet, während der Siedepunkt des *o*-Bromisopropylbenzols nach Fileti bei 205—207° C. liegt,[3] so hoffte ich durch sorgfältige fractionirte Destillation die beiden Isomeren von einander trennen zu können, falls sie beide vorhanden wären. Der Versuch führte aber nicht zum Ziele; das in Gegenwart von Jod dargestelllte Product gab nämlich nur ein constant bei 217—219° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 739 *mm* siedendes Destillat. Inwieferne aber die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat ein Mittel zur Ortsbestimmung der Bromatome im Benzolkern abgibt, ist es dennoch ein Gemisch von *o*- und *p*-Bromisopropylbenzol. 5 *g* des Productes wurden nämlich mit einer Lösung von 20 *g* Kaliumpermanganat und 10 *g* Kalihydrat in 200 cm^3 Wasser zehn Stunden lang auf dem Sandbade erwärmt. Es wurde dabei nur wenig angegriffen, jedenfalls schied sich aber am Boden des Gefässes etwas Mangandioxyd aus. Nach Zersetzen des übriggebliebenen Kaliumpermanganats mit Alkohol und nach Abfiltriren von Mangandioxyd schied sich auf Zusatz von Salzsäure die *p*-Brombenzoësäure aus, und in der Lösung konnte man, wiewohl in sehr geringer Menge, auch die *o*-Brombenzoësäure nachweisen. Um aber sicher zu gehen, wurden die

---

[1] Ber. 12, 430.

[2] J. pr. 34, 94.

[3] Gazz. chim. ital. 16, 131.

Filtrate von fünf auf die beschriebene Weise ausgeführten theilweisen Oxydationen zur weiteren Untersuchung vereinigt, der grösste Theil der *p*-Brombenzoësäure mittelst Salzsäure ausgeschieden und das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction auf dem Wasserbade eingedampft. Die auf Zusatz von Salzsäure ausgeschiedene Säure wurde nun mit Äther ausgezogen und nach Verdampfen desselben in Barytwasser gelöst. Nach Eindampfen dieser Lösung wurde nun aus der zurückgebliebenen Salzmasse das äusserst leicht lösliche Barytsalz der *o*-Brombenzoësäure mit einer geringen Menge von Wasser aufgenommen, aus dieser Lösung die Säure mittelst Salzsäure ausgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt. Sie schmolz bei 147—148° C. Das in der Finsterniss ohne Zusatz von Jod dargestellte Product zeigte ganz dasselbe Verhalten, es siedete bei 217—219° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 739 *mm*, und gab bei der auf dieselbe Weise ausgeführten Oxydation neben *p*-Brombenzoësäure auch die *o*-Brombenzoësäure.

Die angeführten Untersuchungen beweisen, dass das Bromisopropylbenzol, welches durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbenzol in Gegenwart von Jod, oder auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod sich bildet, ein Gemisch von *o*- und *p*-Bromisopropylbenzol ist, und dass in dieser Hinsicht das Isopropylbenzol dasselbe Verhalten zeigt wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit normalen Seitenketten. Über die verhältnissmässige Menge der beiden Isomeren kann die Menge der Oxydationsproducte keinen Aufschluss geben. Es ist möglich, dass in dem Rohproducte das *p*-Bromisopropylbenzol in einer viel grösseren Menge vorhanden ist als das *o*-Bromisopropylbenzol, aber andererseits ist es Thatsache, dass die Producte der Orthoreihe sehr leicht einer vollständigen Verbrennung unterliegen. Auch bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf rohes Bromtoluol, welches unzweifelhaft sehr viel *o*-Bromtoluol enthält, tritt die *o*-Brombenzoësäure in viel geringerer Menge auf, als die *p*-Brombenzoësäure, und um so mehr kann dies der Fall sein bei der Oxydation des Bromisopropylbenzols, welches nur sehr schwierig angegriffen wird, und in Folge dessen einer viel längeren Einwirkung des Oxydationsmittels ausgesetzt werden muss. Der von Fileti für das *o*-Bromisopropylbenzol beobachtete Siedepunkt 205—207° C.

lässt sich mit der beschriebenen Untersuchung nicht in Einklang bringen; vielleicht ist derselbe zu niedrig bestimmt worden, weil sonst eine wenigstens angenäherte Trennung der beiden Isomeren durch fractionirte Destillation zu erwarten wäre.

Lässt man auf das Isopropylbenzol 1 Molekül Brom unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes einwirken, so erfolgt die Substitution äusserst schnell, und das Einwirkungsproduct bildet nach Waschen mit Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche bei —20° C. nicht erstarrt. Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat gibt es einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber, und eine auf diese Weise ausgeführte Brombestimmung gab 38·3% Br. anstatt 40·2%, also eine Zahl, die ziemlich nahe der Zusammensetzung $C_9H_{11}Br$ entspricht. Dennoch ist es kein (ex)Bromisopropylbenzol, [1] wie aus dem unten Mitgetheilten erhellt. Es wurden nämlich 100 *g* des Productes anhaltend destillirt, in der Hoffnung, dass durch Zersetzung desselben sich unter Ausscheidung von Bromwasserstoff das dritte bis nunzu unbekannte Phenylallyl bilden werde. Bei den ersten Destillationen entwichen Ströme von Bromwasserstoff, und im Kolben blieb jedesmal ein dunkel gefärbter Rückstand, bis endlich nach etwa fünfzehnmaliger Destillation kein Bromwasserstoff mehr entwich, und die Flüssigkeit ohne Rückstand überging. Dieselbe erwies sich aber als unangegriffenes Isopropylbenzol. [2] Es wurden auf diese Weise 24 *g* unangegriffenen Kohlenwasserstoffes wieder gewonnen, also beinahe die Hälfte von derjenigen Menge (60 *g*), welche zur Darstellung von 100 *g* des oben erwähnten Rohproductes nöthig war, ein kleiner Theil ging nämlich bei den wiederholten Destillationen verloren.

Dieses Verhalten zeigt, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Isopropylbenzol unter dem Einflusse des Lichtes zugleich zwei Wasserstoffatome in der Seitenkette des Kohlenwasserstoffes substituirt werden unter Bildung eines (ex)Dibromisopropylbenzols, während die Hälfte des Isopropylbenzols unan-

[1] Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

[2] Daneben ging bei 220—240° C. nur eine ganz geringe Menge eines bromhaltigen Körpers über. der sich mit Brom direct zu einem öligen Producte verband.

gegriffen bleibt. Bei der Destillation des Productes wird nun die unangegriffene Hälfte des Kohlenwasserstoffes wieder gewonnen, während das Substitutionsproduct sich vollständig zersetzt. Das Isopropylbenzol verhält sich also gegen Brom am Lichte ganz verschieden von den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit normalen Seitenketten.

Behandelt man das Isopropylbenzol mit 2 Molekülen Brom im directen Sonnenlichte, so bildet sich das (ex)Dibromisopropylbenzol als ein öliges Product, welches bei —17° C. nicht erstarrt. Die Constitution desselben wurde nicht näher untersucht.

Isobutylbenzol.

Weil das Isobutylbenzol sich nach der Methode von Friedel und Crafts nicht darstellen lässt, indem bei der Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid sich das tertiäre Butylbenzol bildet,[1] habe ich den zu diesen Untersuchungen erforderlichen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutyljodid in Benzollösung dargestellt. Sowohl in Gegenwart von Jod, als auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod, substituirt Brom den Wasserstoff im Benzolkern des Isobutylbenzols. Das Bromisobutylbenzol siedet bei 232·5—233·5° C. (i. D.) bei 739 *mm* Luftdruck und erstarrt nicht bei —18° C. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0·2116 *g* Substanz gaben 0·1844 *g* AgBr,
entsprechend 37·08% Br anstatt 37·55% berechnet für $C_{10}H_{13}Br$.

Um zu entscheiden, ob es ein einheitliches Product ist oder ein Gemisch von Isomeren, habe ich es mit Kaliumpermanganat zu oxydiren versucht. Zu dem Zwecke wurden 5 *g* Bromisobutylbenzol mit einer Lösung von 20 *g* Kaliumpermanganat und 10 *g* Kalihydrat in 150 cm^3 Wasser mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach dieser Zeit schied sich aber nur eine ganz geringe Menge von Mangandioxyd aus. Nach Zersetzen des Kaliumpermanganats mit Alkohol enthielt das Filtrat nur eine

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 615.

ganz geringe Menge *p*-Brombenzoësäure, die *o*-Brombenzoësäure konnte darin nicht nachgewiesen werden. Der Versuch lässt also die Frage unentschieden, aber aus den bei Bromisopropylbenzol erörterten Gründen berechtigt er nicht zu dem Schlusse, dass in dem rohen Bromisobutylbenzol kein *o*-Bromisobutylbenzol vorhanden ist. Auch von der Chromsäuremischung wird das Bromisobutylbenzol ziemlich schwierig oxydirt, und liefert dabei die *p*-Brombenzoësäure.

Im directen Sonnenlichte ist das Isobutylbenzol gegen Brom sehr empfindlich. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom zersetzt sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und liefert einen bei 180—185° C. siedenden Kohlenwasserstoff, welcher sich mit Brom direct zu einem öligen Bromide verbindet. Es ist zu erwähnen, dass Perkin beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natron ein bei 184—186° C. siedendes Isobutenylbenzol erhalten hatte, welches sich mit Brom direct ebenfalls zu einem öligen Bromide verband, [1] dasselbe lieferte aber mit alkoholischem Kali ein Bromisobutenylbenzol, welches mit Brom ein festes bei 63·5° C. schmelzendes Tribromid gab. Ich habe das oben erwähnte ölige Bromid ebenfalls mit alkoholischem Kali behandelt, das Einwirkungsproduct lieferte aber bei directer Verbindung mit Brom ein öliges Product, welches bei —18° C. nicht erstarrte. Es ist also wahrscheinlich, dass der oben erwähnte bei 180—185° C. siedende ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht identisch ist mit dem Isobutenylbenzol von Perkin.

Beim Behandeln des Isobutylbenzols mit 1 Molekül Brom am Lichte und dann mit 1 Molekül in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade bildet sich auch ein öliges Product.

Das secundäre Butylbenzol.

Das secundäre Butylbenzol wurde durch Einwirkung von normalem Butylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. [2] Wie das Isobutylbenzol, so liefert auch dieses sowohl beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von

---

[1] Journ. of the chem. soc. 35, 138.

[2] Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 617.

gegriffen bleibt. Bei der Destillation des Productes wird nun die unangegriffene Hälfte des Kohlenwasserstoffes wieder gewonnen, während das Substitutionsproduct sich vollständig zersetzt. Das Isopropylbenzol verhält sich also gegen Brom am Lichte ganz verschieden von den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit normalen Seitenketten.

Behandelt man das Isopropylbenzol mit 2 Molekülen Brom im directen Sonnenlichte, so bildet sich das (ex)Dibromisopropylbenzol als ein öliges Product, welches bei —17° C. nicht erstarrt. Die Constitution desselben wurde nicht näher untersucht.

Isobutylbenzol.

Weil das Isobutylbenzol sich nach der Methode von Friedel und Crafts nicht darstellen lässt, indem bei der Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid sich das tertiäre Butylbenzol bildet,[1] habe ich den zu diesen Untersuchungen erforderlichen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutyljodid in Benzollösung dargestellt. Sowohl in Gegenwart von Jod, als auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod, substituirt Brom den Wasserstoff im Benzolkern des Isobutylbenzols. Das Bromisobutylbenzol siedet bei 232·5—233·5° C. (i. D.) bei 739 *mm* Luftdruck und erstarrt nicht bei —18° C. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0·2116 *g* Substanz gaben 0·1844 *g* AgBr,
entsprechend 37·08% Br anstatt 37·55% berechnet für $C_{10}H_{13}Br$.

Um zu entscheiden, ob es ein einheitliches Product ist oder ein Gemisch von Isomeren, habe ich es mit Kaliumpermanganat zu oxydiren versucht. Zu dem Zwecke wurden 5 *g* Bromisobutylbenzol mit einer Lösung von 20 *g* Kaliumpermanganat und 10 *g* Kalihydrat in 150 cm^3 Wasser mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach dieser Zeit schied sich aber nur eine ganz geringe Menge von Mangandioxyd aus. Nach Zersetzen des Kaliumpermanganats mit Alkohol enthielt das Filtrat nur eine

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 615.

ganz geringe Menge *p*-Brombenzoësäure, die *o*-Brombenzoësäure konnte darin nicht nachgewiesen werden. Der Versuch lässt also die Frage unentschieden, aber aus den bei Bromisopropylbenzol erörterten Gründen berechtigt er nicht zu dem Schlusse, dass in dem rohen Bromisobutylbenzol kein *o*-Bromisobutylbenzol vorhanden ist. Auch von der Chromsäuremischung wird das Bromisobutylbenzol ziemlich schwierig oxydirt, und liefert dabei die *p*-Brombenzoësäure.

Im directen Sonnenlichte ist das Isobutylbenzol gegen Brom sehr empfindlich. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom zersetzt sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und liefert einen bei 180—185° C. siedenden Kohlenwasserstoff, welcher sich mit Brom direct zu einem öligen Bromide verbindet. Es ist zu erwähnen, dass Perkin beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natron ein bei 184—186° C. siedendes Isobutenylbenzol erhalten hatte, welches sich mit Brom direct ebenfalls zu einem öligen Bromide verband, [1] dasselbe lieferte aber mit alkoholischem Kali ein Bromisobutenylbenzol, welches mit Brom ein festes bei 63·5° C. schmelzendes Tribromid gab. Ich habe das oben erwähnte ölige Bromid ebenfalls mit alkoholischem Kali behandelt, das Einwirkungsproduct lieferte aber bei directer Verbindung mit Brom ein öliges Product, welches bei —18° C. nicht erstarrte. Es ist also wahrscheinlich, dass der oben erwähnte bei 180—185° C. siedende ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht identisch ist mit dem Isobutenylbenzol von Perkin.

Beim Behandeln des Isobutylbenzols mit 1 Molekül Brom am Lichte und dann mit 1 Molekül in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade bildet sich auch ein öliges Product.

Das secundäre Butylbenzol.

Das secundäre Butylbenzol wurde durch Einwirkung von normalem Butylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. [2] Wie das Isobutylbenzol, so liefert auch dieses sowohl beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von

---

[1] Journ. of the chem. soc. 35, 138.

[2] Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 617.

Jod, als auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod, ein (en)Brombutylbenzol. Dasselbe siedet bei 235·5—237° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 739 *mm* und erstarrt nicht bei —18° C. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0·2086 *g* Substanz gaben 0·1836 *g* AgBr,
oder 37·44% Br anstatt 37·55% berechnet für $C_{10}H_{13}Br$.

Ob dasselbe ein einheitliches Product ist oder ein Gemisch von Isomeren, lässt sich durch Oxydation desselben nicht entscheiden. Nach siebentägigem anhaltendem Erwärmen im Wasserbade mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kalihydrat [1] wurde es nur sehr wenig angegriffen, und lieferte nur eine ganz geringe Menge *p*-Brombenzoësäure. Viel leichter gibt es dieselbe Säure bei der Oxydation mit Chromsäuremischung.

Gegen das Licht ist das secundäre Butylbenzol bei der Einwirkung von Brom sehr empfindlich. Wegen der analogen Constitution desselben mit dem Isopropylbenzol wäre es von Interesse zu ermitteln, ob in diesem Kohlenwasserstoffe beim Behandeln mit 1 Molekül Brom im Sonnenlichte auch nicht zugleich zwei Wasserstoffatome der Seitenkette durch Brom substituirt werden, die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials liess mir aber diese Frage nicht entscheiden.

Beim Behandeln mit 1 Molekül Brom am Lichte und dann mit 1 Molekül in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade iefert es ein öliges Bromid, welches bei —18° C. nicht erstarrt.

Das tertiäre Butylbenzol (Trimethylphenylmethan).

Beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von Jod, oder auch in der Finsterniss ohne Zusatz von Jod, liefert dieser Kohlenwasserstoff ein (en)Brombutylbenzol, welches bei 230 bis 230·5° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 736 *mm* siedet, und bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1·2572 besitzt. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

[1] Wie beim Bromisobutylbenzol wurden auch hier auf 5 *g* des Productes 20 *g* Kaliumpermanganat, 10 *g* Kalihydrat und 150 cm^3 Wasser angewendet.

0·2460 *g* Substanz gaben 0·2156 *g* AgBr,

oder 37·29% Br, anstatt 37·55% berechnet für $C_{10}H_{13}Br$.

Beim Abkühlen erstarrt es leicht und vollständig zu einer aus feinen langen Nadeln zusammengesetzten harten Masse und schmilzt bei 13—14° C.

Wenn die (en)Bromderivate des Isobutylbenzols und des secundären Butylbenzols von Kaliumpermanganat nur äusserst schwierig angegriffen wurden, und nur eine ganz geringe Menge von *p*-Brombenzoësäure lieferten, wird das Bromderivat dieses Kohlenwasserstoffes von Kaliumpermanganat gar nicht angegriffen. Auch von Chromsäuremischung wird es nur sehr schwierig angegriffen, beispielsweise habe ich bei zweistündigem Kochen von 6 *g* des Productes mit 30 *g* Kaliumbichromat 40 *g* concentrirter Schwefelsäure und 100 cm^3 Wasser keine Spur einer Oxydation bemerken können. Erst beim Erhitzen mit einer ganz concentrirten Lösung von Kaliumbichromat nach Zusatz eines grossen Überschusses concentrirter Schwefelsäure wird es angegriffen, dann aber verbrannt, ohne eine Brombenzoësäure zu liefern. Ebenso verhält es sich auch mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig.

Lässt man dieses Bromderivat des tertiären Butylbenzols längere Zeit bei einer Temperatur von circa 10° C. stehen, so scheiden sich aus ihm lange und ziemlich dicke Krystalle aus, welche von dem noch flüssigen Producte durch Abgiessen und Auspressen befreit, bei 16·5° C. schmelzen und constant bei 230·5° C. sieden. Ob der kleine Unterschied in dem Schmelzpunkte dieses Körpers und des oben erwähnten rohen Bromderivates von einer geringen Verunreinigung des letzteren herrührt, oder ob man da mit zwei Isomeren von nahe liegendem Schmelzpunkte zu thun hat, kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden, muss aber hinzufügen, dass das zu diesem Versuche angewendete Bromderivat aus ganz reinem tertiärem Butylbenzol (aus tertiärem Butylchlorid) dargestellt und durch wiederholte fractionirte Destillation sehr sorgfältig gereinigt wurde.

Sehr merkwürdig verhält sich das tertiäre Butylbenzol bei Einwirkung von Brom im directen Sonnenlichte, gegenüber allen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer Seitenkette wird es nämlich am Lichte von Brom gar nicht angegriffen, auch

nicht beim Erwärmen bis zur Siedetemperatur. Erst nach einer sehr langen Zeit entfärbt sich eine mit Bromdämpfen gefärbte Probe des Kohlenwasserstoffes, ebenso wie in absoluter Finsterniss. Weil bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe im Sonnenlichte zuerst ein Wasserstoffatom an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome substituirt wird, wie dies wenigstens für das Äthyl das normale Propyl- und Butylbenzol bewiesen wurde, und weil das erste Kohlenstoffatom der Seitenkette des tertiären Butylbenzols eben kein Wasserstoffatom enthält, so lag die Vermuthung nahe, dass dies die Ursache des merkwürdigen Verhaltens dieses Kohlenwasserstoffes ist. Alsdann müsste aber auch das tertiäre Amylbenzol gegen Licht unempfindlich sein, was durch Versuche nicht bestätigt wurde. Es ist merkwürdig, dass auch das in Gegenwart von Jod, oder in der Finsterniss dargestellte Bromderivat des tertiären Butylbenzols bei weiterer Einwirkung von Brom gegen Licht vollkommen unempfindlich ist, ebenso wie der Kohlenwasserstoff.

Isoamylbenzol.

Ebenso wie die anderen Kohlenwasserstoffe liefert auch das Isoamylbenzol sowohl beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von Jod, als auch ohne Zusatz von Jod in der Finsterniss, ein (en)Bromisoamylbenzol. Dasselbe siedet bei 253—255° C. (i. D.) bei 736 *mm* Luftdruck und besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1·2144. Eine Analyse desselben lieferte nachstehende Resultate:

0·2480 *g* Substanz gaben 0·2019 *g* AgBr,
oder 34·63% Br, anstatt 35·24% berechnet für $C_{11}H_{15}Br$.

Von Oxydationsmitteln wird es nur sehr schwierig angegriffen und liefert mit Kaliumbichromat nach Zusatz eines Überschusses von Schwefelsäure die *p*-Brombenzoësäure.

Gegen Licht ist das Isoamylbenzol bei der Einwirkung von Brom empfindlich. Das unter diesen Bedingungen dargestellte (ex)Bromisoamylbenzol ist flüssig und zersetzt sich bei der Destillation in Bromwasserstoff und in Phenylisoamylen. Es ist also dasselbe Product, welches ich bereits durch Einwirkung von

1 Molekül Brom auf siedendes Isoamylbenzol dargestellt habe. [1] Behandelt man es noch mit 1 Molekül Brom, aber in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade, so erstarrt es vollständig zu einer harten Masse. Das Product krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 128—129° C. schmelzen, es ist also dasselbe (ex)Dibromisoamylbenzol, welches ich bereits sowohl durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf siedendes Isoamylbenzol, als auch durch directe Verbindung des Phenylisoamylens mit Brom dargestellt habe. [2]

Indem ich mit der vorliegenden Arbeit einen Theil meiner Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen zum Abschluss bringe, will ich noch in Kürze die bis nunzu erzielten Resultate zusammenstellen. Vor Allem erhellt aus allen meinen über diesen Gegenstand publicirten Arbeiten, dass bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe absolute Finsterniss und directes Sonnenlicht in derselben Richtung Einfluss ausüben, wie niedere Temperatur, wie man sie durch Abkühlen des Reactionsproductes mit Wasser oder Eis erzielt, und höhere Temperatur, etwa die Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffes. In absoluter Finsterniss und in niederer Temperatur erfolgt nämlich eine Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern der Kohlenwasserstoffe, im directen Sonnenlichte dagegen werden Wasserstoffatome in den Seitenketten substituirt, ebenso, wie in der Siedetemperatur. Freilich muss man Sorge tragen, dass bei der Einwirkung nicht zugleich zwei Ursachen entgegengesetzte Einflüsse ausüben. Wie nämlich bei der Einwirkung in der Finsterniss auch eine theilweise Substitution in der Seitenkette der Kohlenwasserstoffe erfolgen kann, wenn sich das Product zu stark erwärmt, und dies in höherem oder geringerem Grade, je nach der Natur des entsprechenden Kohlenwasserstoffes, so kann auch bei der Einwirkung am Lichte eine theilweise Substitution im Benzolkern erfolgen, wenn man nicht im directen Sonnenlichte, sondern etwa im zerstreuten Tageslichte arbeitet. Zur praktischen Darstellung

[1] Ann. 218, 393.

[2] L. c. 394.

der Substitutionsproducte im Benzolkern ist desshalb das Arbeiten in absoluter Finsterniss etwas umständlich, zumal unter diesen Bedingungen die Einwirkung ziemlich langsam erfolgt. Hier leistet die ältere Methode, nämlich ein Zusatz von Jod, gute Dienste. Nur bei der Darstellung der Brommesitilene ist ein Zusatz von Jod überflüssig, weil hier die Substitution rasch und vollständig im Benzolkern erfolgt. Dagegen kann ich zur praktischen Darstellung der (ex)Bromderivate der Kohlenwasserstoffe das Arbeiten in directem Sonnenlichte sehr empfehlen. Die Einwirkung erfolgt hier so rasch, dass man sich in kurzer Zeit beliebige Mengen der Derivate darstellen kann, und man erhält so reine Producte, wie man sie in der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe niemals im Stande ist darzustellen.

Was die Art der sich bildenden Derivate anbelangt, so entstehen sowohl bei der Einwirkung in absoluter Finsterniss als auch in Gegenwart von Jod Gemische von *o*- und *p*-Bromverbindungen. Bewiesen wurde dies an Toluol, Äthylbenzol, dem normalen Propylbenzol und Isopropylbenzol. Bei den anderen Kohlenwasserstoffen, welche von Kaliumpermanganat fast gar nicht angegriffen werden, kann man dies nicht mehr auf diesem Wege entscheiden, da sie erst beim Erwärmen mit Chromsäuremischung oxydirt werden und dann nur die *p*-Brombenzoësäure liefern.

Im directen Sonnenlichte erfolgt bei Kohlenwasserstoffen mit normalen Seitenketten die Substitution des ersten Wasserstoffatomes an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome, ebenso wie dies von Radziszewski für die Siedetemperatur dieser Kohlenwasserstoffe bewiesen wurde. Wahrscheinlich verhalten sich diese Kohlenwasserstoffe analog auch bei der Einwirkung von Chlor, wenigstens habe ich dies für das Äthylbenzol bewiesen.[1] Das Isopropylbenzol zeigt aber hier ein ganz verschiedenes Verhalten, da in diesem Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom im Sonnenlichte zugleich zwei Wasserstoffatome in der Seitenkette substituirt werden.

Es gibt aber auch Fälle, dass bei der Einwirkung von Brom im Sonnenlichte sich andere Substitutionsproducte bilden, als in

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 621.

der Siedetemperatur. So lässt sich das Mesitylbromid, welches sich ziemlich leicht durch Einwirkung von Brom auf siedendes Mesitylen bildet, durch Einwirkung im Sonnenlichte nicht darstellen, weil sich dabei nur ein Gemisch von Brommesitylen und *p*-Brommesitylbromid bildet.[1] Ebenso bilden sich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit normalen Seitenketten ketonartige Substitutionsproducte, in welchen zwei Bromatome sich an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome befinden,[2] während in der Siedetemperatur, wie dies Radziszewski bewiesen hatte, die Substitution an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgt.[3] Wie einerseits dieses verschiedene Verhalten der Kohlenwasserstoffe ein Mittel abgibt zur leichten Darstellung solcher Derivate, die man in der Siedetemperatur nicht darstellen kann, so sind auch andererseits solche Unterschiede zwischen dem Einflusse des Lichtes und der Wärme, und solche unerwartete Ausnahmen, wie das Mesitylen, eben erwünscht für mögliche theoretische Betrachtungen dieses Gegenstandes. Hieher gehört auch die merkwürdige vollkommene Unempfindlichkeit des tertiären Butylbenzols gegen Licht und Wärme.

---

[1] Ber. 19, 213.

[2] Ber. 18, 353, 1275, 1276.

[3] Ber. 6, 492, auch 9, 261.

Über einige Derivate der Metamethylphenylessigsäure

von

Michael Seńkowski.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Diese Säure ist von Radziszewski und Wispek[1] aus dem Metaxylylbromid in der Weise wie Phenylessigsäure aus Benzylbromid dargestellt worden. Ich habe zur Ergänzung der Arbeit dieser Chemiker noch Ester und Nitroverbindungen der Säure dargestellt.

Was die Darstellungsmethode der Metamethylphenylessigsäure anbelangt, ist zu bemerken, dass es vortheilhaft ist, sowohl das Bromid als auch das Cyanid vorher durch Destillation zu reinigen, da neben dem Xylylbromid sehr viel Xylylenbromid entsteht, gleichgiltig, ob man das Xylol bei 150° C. oder an der Sonne bromirt.

Die beste Ausbeute an Xylylcyanid erlangt man, wenn man in das in heissem 70%igen Alkohol gelöste Kaliumcyanid eine Mischung von Xylylbromid und Alkohol von 95% eintropfen lässt.

Metamethylphenylessigsäuremethylester

$C_6H_4\ CH_3 . CH_2\ COOCH_3$

wurde durch Sättigung einer Lösung der Säure in der fünffachen Menge Methylalkohols mit Chlorwasserstoff erhalten. Nach Verdampfen des Chlorwasserstoffes und Alkohols wurde eine nach Phenylessigsäureester riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 228 bis 229° C. siedet und bei 17·5° C. das specifische Gewicht 1·044 besitzt.

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. XVIII. 1279.

0·1315 *g* dieser Verbindung im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

0·3517 *g* CO_2 gleich 72·93% C statt 73·15%
0·0888 *g* H_2O „ 7·50% H „ 7·32%

Metamethylphenylessigsäureäthylester
$C_6H_4.CH_3.CH_2COOC_2H_5$

wurde auf dieselbe Weise wie der vorherige erhalten. Es ist eine bei 237—238° C. siedende Flüssigkeit, welche bei 17·5° C. das specifische Gewicht 1·018 zeigt und im Ubrigen dem Methylester sehr ähnlich ist.

0·1587 *g* davon im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

0·3213 *g* CO_2 gleich 74·04% C statt 74·16%
0·0860 *g* H_2O „ 8·13% H „ 7·83%

Die Nitroverbindungen der Metamethylphenylessigsäure.

Es gelang mir nicht, die Mononitroverbindungen im isolirten Zustande darzustellen. Das durch Auflösen der Säure in kaltgehaltener concentrirter Salpetersäure erhaltene Product schmolz bei 70—110° C. und konnte weder durch mehrmalige Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Krystallisation der Baryumsalze auf constanten Schmelzpunkt gebracht werden. Der Äthylester dieser Säure ist eine ölartige Flüssigkeit, welche noch bei —30° C. flüssig blieb.

Dinitrometamethylphenylessigsäure
$C_6H_2.NO_2.NO_2.CH_3.CH_2COOH$

wurde durch Auflösen der Metamethylphenylessigsäure in concentrirter Salpetersäure erhalten, ohne die Mischung zu kühlen. Die Lösung wurde einige Minuten lang im Wasserbade erwärmt und dann in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Nitroverbindung, aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt unter Zersetzung bei 173—174° C. Analysen derselben gaben nachstehende Resultate:

I. 0·2376 *g* Substanz gaben 25·6 CC. N bei B = 755 *mm*, t = 18·2 C. oder 12·2% N statt 11·66%.

II. 0·2486 *g* gaben 0·4114 *g* CO_2 oder 45·14% C statt 45%
0·0883 *g* H_2O „ 3·54% H „ 3·33%

berechnet für obige Formel.

Die Salze der Dinitrosäure sind sehr unbeständig, zersetzen sich allmälig schon in der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen. Da die Zersetzungsproducte dieser Salze aus bei 93° C. schmelzendem Dinitroxylol und kohlensauren Salzen bestehen, welche mit neuer Menge der Dinitrosäure die entsprechenden Salze und Kohlensäure geben, so genügt sehr wenig Alkali, um unbegrenzte Mengen der Säure glatt in Dinitroxylol und Kohlensäure zu spalten.

Dinitrometamethylphenylessigsäuremethylester

$C_6H_2 . NO_2 . NO_2 . CH_3 . CH_2\ COOCH_3$

entsteht durch Sättigung einer Lösung der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff. Nach Abdestilliren von Alkohol und nach Waschen mit Wasser bildete er eine gelbliche Flüssigkeit, die erst nach längerem Stehen erstarrte. Aus Benzin krystallisirt es in dünnen gelblichen Nädelchen, die bei 41° schmelzen.

0·2895 *g* Substanz gaben 30·4 CC. N bei B = 735·5 t = 22·6
oder 11·48% N statt 11·02%.

Dinitrometamethylphenylessigsäureäthylester

wurde auf analoge Weise wie der Methylester dargestellt. Er erstarrt leichter wie der Methylester und krystallisirt aus Benzin in Nädelchen, die bei 68° C. schmelzen.

0·2122 *g* Substanz gaben 21·3 CC. N bei B = 733 t = 24·6
oder 10·83% N statt 10·44%

berechnet für die Formel: $C_6H_2 . NO_2 . NO_2 . CH_3 . CH_2\ COOC_2H_5$.

Über das Additionsproduct von Papaverin und Orthonitrobenzylchlorid

von

Dr. **Erhard v. Seutter.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Die Einwirkung von nitrirten Halogenalkylen auf organische Basen ist bisher nicht studirt worden; ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmiedt das Additionsproduct von Orthonitrobenzylchlorid und Papaverin dargestellt. Ähnliche Versuche sollen auch mit amidirten Alkylhalogenen ausgeführt werden und werde ich Gelegenheit nehmen, hierüber, sowie über eine additionelle Verbindung des Papaverins mit Bromacetophenon zu berichten, sobald ich mit diesen Versuchen zu einem Abschlusse gekommen bin.

20*g* Papaverin und 12*g* Orthonitrobenzylchlorid wurden, fein pulverisirt, innig miteinander gemengt, 5 Stunden am Wasserbade in offenem Gefässe erhitzt. Die Masse färbt sich bald gelb, wird dann immer dunkler und zuletzt rothgelb, womit das Ende der Reaction angezeigt ist. Der Kolbeninhalt wurde nun wiederholt mit Wasser ausgekocht. Bis auf eine geringe Menge roth gefärbten Öles geht Alles in Lösung. Aus der trüben, gelben Lösung krystallisirt jedoch auch bei längerem Stehen nichts aus. Erst nach mehrmaligem Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, wodurch das überschüssige Orthonitrobenzylchlorid entfernt wird und sich dieselbe vollkommen klärt, wurden schöne, hellgelbe Krystalle des Additionsproductes erhalten.

Die Verbindung ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich. Die Krystalle enthalten viel Wasser, das sich jedoch schwer bestimmen lässt, da sie an der Luft sehr schnell verwittern.

Es wurden folgende Wasserbestimmungen gemacht und dabei nachstehende Resultate erhalten:

I. Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, mehrmals zwischen Fliesspapier abgepresst, gewogen und auf 110° bis zur Gewichtsconstanz erwärmt. Die Krystalle schmolzen im Krystallwasser zu einer gelben, durchsichtigen, glasigen Masse.

II. Frisch aus der Mutterlauge genommene Krystalle wurden rasch zwischen Fliesspapier abgepresst, gewogen, einige Stunden im Exsiccator stehengelassen und dann bei 110° zur Gewichtsconstanz erwärmt. Diese Krystalle schmolzen nicht.

III. Mit Fliesspapier rasch abgetrocknete Krystalle wurden im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebracht.

IV. Lufttrockene Substanz wurde über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

V. Lufttrockene Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I.	0·1874 *g* Substanz	verloren	0·0301 *g*	Wasser;
II.	0·0916 *g*	„	0·0218 *g*	„
III.	0·1849 *g*	„	0·0240 *g*	„
IV.	0·2300 *g*	„	0·0314 *g*	„
V.	0·2808 *g*	„	0·0351 *g*	„

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2Cl$		
	I.	II.	III.	IV.	V.	$+9H_2O$	$+6H_2O$	$+4H_2O$
H_2O	17·98	23·80	12·88	13·60	12·50	24·10	17·19	12·37

Der Schmelzpunkt ist je nach dem Wassergehalt ein sehr verschiedener und lässt sich daher nicht scharf angeben. Vollkommen wasserfreie Substanz, die bei 110° zur Gewichtsconstanz gebracht war, wurde schon bei 105° weich, bei circa 114°

durchsichtig gelb, bei 125° aber wieder undurchsichtig. Erwärmt man die Probe noch weiter, so färbt sie sich roth und bei 140 bis 150° erfolgt, unter Gasentwicklung, Zersetzung. Wasserhaltige Substanz wurde schon unter 100° weich.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab nachstehende Resultate:

I. 0·2856 *g* Substanz gaben 0·0741 *g* Chlorsilber;
II. 0·3233 *g* „ „ 0·0884 *g* „
III. 0·2374 *g* „ „ bei $B = 747$ *mm* und $t = 23°$, $V = 13\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2Cl$
	I.	II.	III.	
Cl.....	6·42	6·74	—	6·95
N.....	—	—	6·06	5·49

Salpetersaures Salz

$C_{20}H_{21}NO_4$, $C_6H_4NO_2CH_2NO_3$.

Es wurde erhalten durch Fällung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber. Aus dem heissen Filtrate krystallisirt das salpetersaure Salz in schönen, grossen Prismen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol und viel heissem Wasser löslich; Äther nimmt von dem Salze nichts auf. Die Wasserbestimmung ergab einen Krystallwassergehalt von $1^1/_2$ Molekülen.

I. 0·4291 *g* Substanz verloren 0·0184 *g* Wasser;
II. 0·2190 *g* „ „ 0·0124 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2NO_3 + 1^1/_2H_2O$
	I.	II.	
H_2O...	4·70	5·06	4·78

Die Verbindung ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich. Die Krystalle enthalten viel Wasser, das sich jedoch schwer bestimmen lässt, da sie an der Luft sehr schnell verwittern.

Es wurden folgende Wasserbestimmungen gemacht und dabei nachstehende Resultate erhalten:

I. Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, mehrmals zwischen Fliesspapier abgepresst, gewogen und auf 110° bis zur Gewichtsconstanz erwärmt. Die Krystalle schmolzen im Krystallwasser zu einer gelben, durchsichtigen, glasigen Masse.

II. Frisch aus der Mutterlauge genommene Krystalle wurden rasch zwischen Fliesspapier abgepresst, gewogen, einige Stunden im Exsiccator stehengelassen und dann bei 110° zur Gewichtsconstanz erwärmt. Diese Krystalle schmolzen nicht.

III. Mit Fliesspapier rasch abgetrocknete Krystalle wurden im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebracht.

IV. Lufttrockene Substanz wurde über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

V. Lufttrockene Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I.	0·1874 *g* Substanz	verloren	0·0301 *g*	Wasser;
II.	0·0916 *g*	„	„ 0·0218 *g*	„
III.	0·1849 *g*	„	„ 0·0240 *g*	„
IV.	0·2300 *g*	„	„ 0·0314 *g*	„
V.	0·2808 *g*	„	„ 0·0351 *g*	„

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2Cl$		
	I.	II.	III.	IV.	V.	$+9H_2O$	$+6H_2O$	$+4H_2O$
H_2O	17·98	23·80	12·88	13·60	12·50	24·10	17·19	12·37

Der Schmelzpunkt ist je nach dem Wassergehalt ein sehr verschiedener und lässt sich daher nicht scharf angeben. Vollkommen wasserfreie Substanz, die bei 110° zur Gewichtsconstanz gebracht war, wurde schon bei 105° weich, bei circa 114°

durchsichtig gelb, bei 125° aber wieder undurchsichtig. Erwärmt man die Probe noch weiter, so färbt sie sich roth und bei 140 bis 150° erfolgt, unter Gasentwicklung, Zersetzung. Wasserhaltige Substanz wurde schon unter 100° weich.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab nachstehende Resultate:

I. 0·2856 *g* Substanz gaben 0·0741 *g* Chlorsilber;
II. 0·3233 *g* „ „ 0·0884 *g* „
III. 0·2374 *g* „ „ bei $B = 747$ *mm* und $t = 23°$, $V = 13\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2Cl$
	I.	II.	III.	
Cl.....	6·42	6·74	—	6·95
N.....	—	—	6·06	5·49

Salpetersaures Salz

$C_{20}H_{21}NO_4$, $C_6H_4NO_2CH_2NO_3$.

Es wurde erhalten durch Fällung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber. Aus dem heissen Filtrate krystallisirt das salpetersaure Salz in schönen, grossen Prismen. Die Krystalle sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol und viel heissem Wasser löslich; Äther nimmt von dem Salze nichts auf. Die Wasserbestimmung ergab einen Krystallwassergehalt von $1^1/_2$ Molekülen.

I. 0·4291 *g* Substanz verloren 0·0184 *g* Wasser;
II. 0·2190 *g* „ „ 0·0124 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2NO_3 + 1^1/_2H_2O$
	I.	II.	
H_2O...	4·70	5·06	4·78

Die Stickstoffbestimmung mit Substanz, die über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht worden war, ergab folgende Werthe:

0·2005 *g* Substanz gaben bei $B = 746\,mm$ und $T = 20°$, $V = 15\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_6NO_2 \cdot NO_3$
N....8·38	7·82

Pikrinsaures Salz

$$C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_4NO_2CH_2—C_6H_2(NO_2)_3O.$$

1 *g* des salzsauren Salzes wurde in heissem Wasser gelöst und 0·5 *g* pikrinsaures Ammonium, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugesetzt. Es fällt ein dicker, feurig gelber Niederschlag aus. Er wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat ist sehr schwer in Alkohol löslich und fällt beim Erkalten sofort in sehr schönen Prismen, die an beiden Enden zugespitzt sind, aus. In Wasser, sowohl kaltem wie heissem, ist das Salz so gut wie unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich, in Äther unlöslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0·2280 *g* Substanz gaben bei $B = 750$ und $T = 23$, $V = 22·5\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_6H_4NO_2CH_2—C_6H_2(NO_2)O_3$
N....10·47	9·96

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt ziemlich constant bei 215°; schon früher ist Erweichen und Dunkelfärbung der Probe zu beobachten.

Bichromat

$(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_4NO_2CH_2)_2Cr_2O_7$.

1 *g* des salzsauren Salzes wurde in heissem Wasser gelöst, erkalten gelassen und so lange von einer Lösung von Kaliumbichromat zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wurde filtrirt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und in kochendem Wasser gelöst.

Aus der Lösung fällt beim Erkalten sehr rasch das Bichromat in schönen, gelben Prismen aus.

Dieselben sind in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in Äther unlöslich, in heissem Alkohol löslich. Am Lichte tritt sehr schnell Zersetzung unter Braunfärbung ein.

0·3801 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·0505 *g* Chromoxyd, entsprechend 0·0663 *g* Chromsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4, C_7H_6NO_2)_2Cr_2O_7$
CrO_3	17·45	17·22

Platinchloriddoppelsalz

$(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_4NO_2CH_2Cl)_2, PtCl_4$.

1 *g* des salzsauren Salzes wurde in viel heissem Wasser gelöst und mit Platinchlorid im Überschuss gefällt. Es fällt ein gelblich-weisser Niederschlag aus; durch längeres Digeriren am Wasserbade geht derselbe fast ganz in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten wieder rasch ab. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und ein Theil aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser und heissem Alkohol nur sehr wenig löslich, in beiden Flüssigkeiten in der Kälte ganz unlöslich. Aus den Lösungen scheidet es sich sehr rasch als ein schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Trotz sehr grosser Verdünnung konnte es aus keinem Lösungsmittel in einigermassen grossen Krystallen erhalten werden.

Die Platinbestimmung wurde mit Substanz vorgenommen, die bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht worden war.

0·2277 *g* Substanz gaben 0·0332 *g* Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4, C_7H_6NO_2Cl)_2PtCl_4$
14·58	14·49

Die Einwirkung von Natronlauge auf das salzsaure und salpetersaure Salz wurde dem Studium unterzogen, jedoch vorläufig noch kein befriedigendes Resultat erzielt. Selbst bei Anwendung von ganz verdünnter Natronlauge in der Kälte tritt Rothfärbung und Verschmieren ein.

Notiz über das Methysticin

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Das Methysticin oder Kawain wurde zuerst von Cuzent[1] in dem alkoholischen Auszuge der Wurzel von Macropiper methysticum (Kawa-Kawa) einer in Polynesien einheimischen Piperacee aufgefunden. Gobley,[2] Nölting und Kopp,[3] und zuletzt Levin,[4] welche sich später mit der Untersuchung der Kawawurzel beschäftigten, förderten keine Thatsachen zu Tage, welche einen Rückschluss auf die Constitution des Methysticins gestatten würden, und selbst die empirische Formel desselben ist noch zur Zeit nicht festgestellt.

Es war daher von Interesse, das Studium dieses seit nahezu drei Decennien bekannten Körpers wieder aufzunehmen, und ich will nun im Nachstehenden die noch unvollständigen Ergebnisse meiner diesbezüglichen Untersuchungen mittheilen damit mir dieses Arbeitsgebiet gewahrt bleibe.

Das Untersuchungsmaterial habe ich mir selbst nach der von den vorerwähnten Autoren angegebenen Methode dargestellt. Das Methysticin ist ein stickstofffreier indifferenter nicht flüchtiger Körper. Es krystallisirt in langen seidenglänzenden Nadeln, die bei 131° schmelzen und sich in heissem Wasser, Äther und Petroläther nun schwer, leicht dagegen in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, auflösen.

---

1 Compt. rend. (50), pag. 436, (52), pag. 205.

2 Journal de Chimie et Pharmacie, 1860 Janv.

3 Moniteur scientifique 1874, pag. 920.

4 Über Piper methysticum. Berlin 1886. Verl. v. August Hirschwald.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·2319*g* Substanz lieferten 0·5555*g* Kohlensäure und 0·1051 Wasser.

II. 0·2482*g* Substanz 0·5958*g* Kohlensäure und 0·1153 Wasser.

I.	II.
C.....65·33%	C.....65·47%
H ..... 5·03%	H .... 5·15%

Beim Verschmelzen des Methysticins mit Kali entsteht vorwiegend Protocatechusäure, welche ich durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes 195° sowie auch desjenigen vom Brenzcatechin 102°, in welches sie durch Erhitzen übergeführt wurde, ferner mittelst der charakteristischen Eisen-, Blei- und Silber-Reactionen nachwies.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet das Methysticin durch Behandeln mit kochender Kalilauge. Erhitzt man nämlich dasselbe mit der dreissigfachen Menge 10% Kalilauge längere Zeit am Rückflusskühler, so löst es sich vollständig auf und aus der deutlich nach Piperonal riechenden Flüssigkeit fällt, nachdem dieselbe zuvor mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und von demselben getrennt worden war, beim Ansäuern mit Chlorwasserstoff ein gelblich gefärbter flockiger Körper heraus, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle, weisse zarte Kryställchen darstellt, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab:

0·2501*g* Substanz lieferten 0·5893*g* Kohlendioxyd und 0·1093*g* Wasser.

Daraus berechnet:

C.....64·26%
H..... 4·85%

Dieser Körper löst sich leicht in kohlensauren Alkalien und liefert bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Piperonylsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt 227° und durch Überführung in Protocatechusäure nach der von Fittig und Remsen[1] angegebenen Methode identificirt wurde.

[1] Liebig's Ann. CLIX, S. 141.

Zur Kenntniss des Colchicins

von

G. Johanny und **S. Zeisel.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Professors Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

In zwei in den letzten Jahren erschienenen Abhandlungen[1] hat Zeisel nachgewiesen, dass das Colchicin der Methyläther des Colchiceïns, dieses aber als in der Amidgruppe acetylirte Trimethylcolchicinsäure betrachtet werden muss.

Für die letztere wurde die Formel

$$C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_3\\NH_2\\COOH\end{cases}$$

aufgestellt.

Diese Vorstellung über die Constitution des Colchicins wurde ausschliesslich auf analytischem Wege gewonnen.

Die Function des Stickstoffes in diesem Pflanzenstoffe und seinen Abkömmlingen wurde aus seiner Abspaltbarkeit in Form von Ammoniak und dem allgemeinen Verhalten dieser Verbindung erschlossen, während die Gegenwart der Methoxyl-, beziehungsweise Hydroxylgruppen, sowie des Acetyl- und Carboxylrestes in dem Colchicin und seinen Derivaten auf Grund von Thatsachen gefolgert wurde, welche nach exacten Methoden experimentell ermittelt worden waren.

Bevor weitere Versuche zur Feststellung der Structur des Colchicins unternommen wurden, schien es wünschenswerth, die erlangten Vorstellungen, soweit sie sich auf die stickstofffreien Seitenketten des Kernes $C_{15}H_9$ beziehen, durch synthetische Ver-

[1] Monatshefte f. Chemie 1886. 557 und 1887.

suche zu verificiren und die bezüglich der Bindungsweise des Stickstoffes gemachten Annahmen durch weitere Beobachtungen zu begründen.

Vorliegende Abhandlung wird zeigen, inwieweit es uns gelungen ist, beiden Forderungen gerecht zu werden.

Wenn das Colchicin wirklich in der oben angedeuteten Beziehung zum Colchiceïn steht, muss es möglich sein, durch eine der bekannten Esterificationsmethoden von diesem zu jenem zurückzugelangen.

In der That erhält man in relativ nicht schlechter Ausbeute Colchicin, wenn man Colchiceïnnatrium mit Jodmethyl zur Wechselwirkung bringt. Man gewinnt es aber auch — allerdings in weit geringerer Menge — bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine methylalkoholische Lösung von Colchiceïn.

Man begegnet mitunter der Meinung, dass die Carbonsäurenatur einer Kohlenstoffverbindung strict nachgewiesen wäre, sobald es gelingt, auf dem letztgenannten Wege Alkyl in dieselbe einzuführen.

Es genügt daran zu erinnern, dass es vor nicht langer Zeit Will und Albrecht[1] gelungen ist, vermittelst dieser Reaction einige mehratomige Phenole zu ätherificiren, um einzusehen, dass eine solche Beobachtung allein als vollkommen genügender Beweis für die Gegenwart einer Carboxylgruppe nicht anzusehen ist, ebensowenig wie die Alkylirung vermittelst Natrium und Jodmethyl, welche ja bei den meisten Hydroxylverbindungen ausgeführt werden kann, ob diese nun Carbonsäuren sind oder nicht.

Im Zusammenhange aber mit den bereits durch die Untersuchungen von Zeisel bekannt gewordenen Thatsachen dürfte die gelungene Überführung des Colchiceïns in Colchicin geeignet sein, ersteres mit Evidenz als Carboxylverbindung erscheinen zu lassen.

Auch der synthesische Nachweis der Acetylgruppe im Colchiceïn und Colchicin konnte ohne jede Schwierigkeit erbracht werden.

Trimethylcolchicinsäure geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ziemlich glatt in Colchiceïn über.

Da Trimethylcolchicinsäure nur in der Carboxylgruppe ein Hydroxyl enthält, kann beim Übergange in Colchiceïn das Acetyl

[1] Will und Albrecht, Ber. d. chem. Ges. XVII, 2106 und Will, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 602 und Privatmittheilung des Letzteren.

nur an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden worden sein. Ersteres erscheint höchst unwahrscheinlich, wenn berücksichtigt wird, dass der Essigsäurerest im Colchiceïn durch verdünnte Mineralsäuren leicht abgespalten werden kann, dass ferner die Trimethylcolchicinsäure, das andere Product dieser Spaltung, ganz ausgesprochen neben den Merkmalen einer Säure auch Eigenschaften einer Base zeigt, während der basische Charakter nach Eintritt des Acetyl im Colchiceïn fast verschwunden ist.

Wie dies bereits von Zeisel des Weiteren erörtert worden ist, dürfte demnach in der Trimethylcolchicinsäure eine NH_2-Gruppe, in ihrem Acetylproducte, dem Colchiceïn, der Rest $NH—COCH_3$ anzunehmen sein.

Ein unbestreitbares Argument haben wir dafür in der Beobachtung gewonnen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Colchiceïnnatrium auch eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Methylcolchicins $C_{15}H_{19}(OCH_3)_3N\overset{CH_3}{\underset{COCH_3}{}}COOCH_3$ gebildet wird, dass ferner Trimethylcolchicinsäure, derselben Reaction unterworfen, nicht bloss esterificirt wird, sondern auch eine weitere Veränderung durch Eintritt von zwei Methylgruppen für ebensoviele Wasserstoffatome und gleichzeitige Addition von Jodmethyl erfährt.

Methylcolchicin — auch sonst dem Colchicin sehr ähnlich — geht durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Methylcolchiceïn $C_{15}H_9(OCH_3)_3N\overset{CH_3}{\underset{COCH_3}{}}.COOH$ über. Wird dies letztere mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 165° erhitzt, so wird Methylamin abgespalten.

Das Jodmethylat des Methyläthers der dimethylirten Trimethylcolchicinsäure $C_{15}H_9(OCH_3)_3N(CH_3)_2(CH_3J)COOCH_3$ liefert, mit Silberoxyd behandelt, eine Substanz, welche schon beim Erhitzen auf 100° deutlich nach Trimethylamin riecht. Das Jodmethylat enthält demnach den Rest $—N(CH_3)_3J$, das Methylcolchicin die Gruppe $—N\overset{CH_3}{\underset{COCH_3}{}}$, woraus weiterhin folgt, dass die Trimethylcolchicinsäure ein primäres Ammoniakderivat sein und im Colchicin der Atomcomplex $N\overset{H}{\underset{CO.CH_3}{}}$ enthalten sein muss.

I. Einwirkung von Jodmethyl auf Colchiceïnnatrium.

A. Colchicin.

10 *g* Colchiceïn wurden mit 1·0 *g* Natrium, 7·2 *g* Jodmethyl und 50 cm^3 wasserfreien Methylalkohols im geschlossenen Rohre 4 Stunden hindurch auf 100° erhitzt.

Das angewandte Gewichtsverhältniss von Jodmethyl und Natrium entspricht ungefähr dem Doppelten der durch die Gleichung

$$C_{21}H_{22}NO_6Na + CH_3J = C_{22}H_{25}NO_6 + NaJ$$

geforderten Menge.

Nachdem der Methylalkohol abdestillirt und der letzte Rest nach Zusatz von Wasser weggekocht war, resultirte eine klare rothbraune, sauer reagirende Flüssigkeit, welche mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Um das Jodnatrium aus der Chloroformlösung vollständig zu entfernen, wurde dieselbe durch ein trockenes Filter filtrirt. Durch Destillation, zuletzt mit Wasserdampf, wurde das Chloroform vollständig beseitigt. Im Kolben verblieb eine trübe wässerige Flüssigkeit, welche nach Einwerfen von etwas Colchiceïn sofort Krystalle von unverändertem Colchiceïn ausschied, von denen abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde wiederholt mit einem Bruchtheil eines Cubikcentimeters Chloroform ausgeschüttelt, bis eine Probe der wässerigen Flüssigkeit, mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, die für das Colchiceïn charakteristische Grünfärbung nicht oder nur sehr schwach zeigt.

Die schwach gelb gefärbte wässerige Lösung — C_1 — enthält die Hauptmenge des entstandenen Colchicins.

Um aus der Chloroformlösung, welche bei dieser fractionirten Ausschüttelung erhalten wurde, und welche neben unverändertem Colchiceïn noch Colchicin enthalten konnte, letzteres zu gewinnen, wurde nach Abdestilliren des Chloroforms der Rückstand in Methylalkohol gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser versetzt und nach längerer Zeit von dem ausgeschiedenen Colchiceïn abfiltrirt. Das Filtrat wird, wie oben angegeben, fractionirt mit wenig Chloroform ausgeschüttelt, bis auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Eisenchlorid nur mehr schwache Grünfärbung auftritt.

Die wenig gefärbte wässerige Lösung wurde mit der früheren — mit C_1 bezeichneten — vereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt. Es schied sich noch eine geringe Menge von Colchiceïnkrystallen aus, von denen abfiltrirt wurde. Da das Filtrat nach weiteren 24 Stunden im Vacuum keine krystallinische Ausscheidung mehr zeigte, wurde nach der von Zeisel angegebenen Methode die Colchicin-Chloroformverbindung hergestellt. Von dieser wurden 1·85 *g* erhalten, welche 1·26 *g* Colchicin lieferten.

Die nicht mehr krystallisirende Mutterlauge der Colchicin-Chloroformverbindung wurde nach Entfernen des Chloroforms im Vacuum zur Trockene gebracht und ergab 2·66 *g* eines gelben, spröden, amorphen, leicht in Wasser löslichen Körpers, welcher, wie späterhin gezeigt wird, als Methylcolchicin erkannt wurde.

Von unverändertem Colchiceïn wurden 4 *g* zurückgewonnen. Mithin ergaben die in Reaction getretenen 6 *g* Colchiceïn 21% Colchicin.

Das auf die eben beschriebene Art aus Colchiceïn gewonnene Colchicin bildete eine amorphe, schwach gelb gefärbte Masse, welche zerrieben an Glas und Papier fest haftete. Es war in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Die wässerige Lösung trübte sich beim Erhitzen und wurde beim Erkalten wieder vollkommen klar.

Das Verhalten dieses synthetisch erhaltenen Colchicins gegen Alkaloidreagentien glich bis ins kleinste Detail dem des gewöhnlichen, wie es von Zeisel beschrieben worden ist.

Verbrennung und Bestimmung des Gehaltes an Methoxyl ergaben folgende Resultate:

0·2441 *g* im Vacuum über Schwefelsäure gewichtsconstant gewordener Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd verbrannt[1] 0·5908 *g* CO_2 und 0·1367 *g* H_2O

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6$
C	66·01	66·15
H	6·26	6·28

[1] Wir haben uns ausschliesslich dieser Verbrennungsmethode bedient.

0·1727 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben bei der Bestimmung des Methoxylgehaltes nach Zeisel's Methode 0·4066 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_2N(OCH_3)_4$
31·09	31·08

Der Schmelzpunkt der sorgfältig bei 100° getrockneten Substanz war nicht genau zu bestimmen; bei 139° erweichte sie und war bei 144° vollständig geschmolzen.

B. Methylcolchicin. $C_{15}H_9(OCH_3)_3N\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}COOCH_3$.

Die oben erwähnte, aus der Mutterlauge der Colchicin-Chloroformverbindung gewonnene Substanz trübte sich in wässeriger Lösung beim Erhitzen ebenso wie das Colchicin und wurde beim Erkalten wieder klar. Im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet ergab die Elementaranalyse für Methylcolchicin passende Zahlen.

0·1871 *g* Substanz lieferten 0·4590 *g* CO_2 und 0·1159 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{24}N(CH_3)O_6$
C	66·90	66·83
H	6·88	6·53

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der Auffassung dieser Substanz als Methylcolchicin wurde durch ihre Uberführung in Methylcolchiceïn beigebracht. Zu diesem Behufe wurde die Verbindung mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht. Nach einiger Zeit schied sich unter ähnlichen Umständen wie bei der Umwandlung von Colchicin in Colchiceïn ein fast weisses, in glänzenden Nadeln krystallisirendes Product aus, welches seiner Zusammensetzung nach mit dem Colchicin übereinstimmte, nach seinem ganzen Verhalten aber und dem Methoxylgehalte für in der Gruppe NH methylirtes Colchiceïn angesehen werden muss.

Wir nennen dasselbe Methylcolchiceïn.

0·2612 *g* Substanz, im Vacuum gewichtsconstant, lieferten bei der Verbrennung 0·6360 *g* CO_2 und 0·1595 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N(CH_3)O_6$
C....66·40	66·15
H ... 6·79	6·28

0·1665 *g* vacuumtrockener Substanz ergaben bei der Bestimmung des Methoxylgehaltes 0·3100 *g* AgJ — beziehungsweise nach Abzug der durch die verwendete Jodwasserstoffsäure allein bewirkten Ausscheidung von 0·01614 *g* AgJ — 0·2939 *g* AgJ.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9(OCH_3)_3COOH\,N\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}$
23·28%	23·21

Eine weniger rein aussehende Fraction des Methylcolchiceïns, welche sich vor der analysirten während des Kochens des Methylcolchicins mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hatte, wurde mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 165° erhitzt.

Beim Öffnen des erkalteten Rohres entwich Chlormethyl. Der Rohrinhalt wurde alkalisch gemacht und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Durch die Fällung der eingeengten Lösung mit Platinchlorid wurde ein schwerlösliches Platinsalz erhalten, welches unter dem Mikroskop deutlich Octander neben sechsseitigen Tafeln erkennen liess.

Die Analyse wies auf ein Gemenge von Platinsalmiak und Methylaminplatinchlorid hin.

0·4158 *g* bei 100° getrockneten Doppelsalzes ergaben 0·1759 *g* Pt = 42·30%, während Methylaminplatinchlorid 41·45% Platinsalmiak 44·09% Platin verlangen.

Ob das Ammoniak durch das lange und starke Erhitzen mit der rauchenden Chlorwasserstoffsäure aus Methylamin entstanden war, oder aus etwa dem Methylcolchiceïn beigemengten Colchiceïn, lassen wir unentschieden.

II. Einwirkung von Salzsäuregas auf Colchiceïn und Methylalkohol.

Zu einer Auflösung von 1 *g* Colchiceïn in 10 cm^3 wasserfreien Methylalkohols wurde wiederholt trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und dazwischen 24 Stunden stehen gelassen. Dabei wurde auch für Abhaltung der atmosphärischen Feuchtigkeit gesorgt.

Die schwach gelbe Farbe der Colchiceïnlösung war gleich anfangs in Orange umgeschlagen.

Nachdem die alkoholische Flüssigkeit stark mit Wasser — bei 400 cm^3 — verdünnt worden war, wurde mit Natriumcarbonat nahezu neutralisirt und auf diese Weise unverändertes Colchiceïn in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses abdestillirt und der Rest desselben zuletzt nach Zusatz von wenig Wasser weggekocht. Es schied sich noch eine geringe Menge Colchiceïn aus, von welchem nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt wurde.

Das jetzt neutral reagirende Filtrat wurde im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand, eine gelbliche, amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse wurde in wenig Wasser aufgenommen und von einer geringen Ausscheidung abfiltrirt.

Das klare Filtrat zeigt ganz deutlich die das Colchicin charakterisirende Eigenschaft, sich in der Hitze zu trüben und beim ruhigen Stehen in der Wärme unter Abscheidung eines braungelben Öles sich zu klären. Beim Schütteln nach dem Erkalten trat wieder vollständige Mischung ein. Eine Probe mit Chlorwasserstoffsäure und Eisenchlorid versetzt, bleibt gelb gefärbt und wird nicht grün, wie es die Anwesenheit von Colchiceïn bedingen würde.

Der Versuch, die Colchicin-Chloroformverbindung herzustellen, scheiterte, vielleicht in Folge der allzu geringen Menge.

Nichtsdestoweniger darf nach dem Gesagten angenommen werden, dass durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Colchiceïn und Methylalkohol Colchicin gebildet wurde.

III. Acetylirung der Trimethylcolchicinsäure.

5 *g* Trimethylcolchicinsäure, welche durch Trocknen bei 135° von Wasser befreit worden waren, wurden mit 6·75 *g*[1] eines Gemisches von 1 Theil Essigsäureanhydrid und 8 Theilen Benzol im geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das Reactionsproduct bildete eine zähe, dickliche, rothbraune Flüssigkeit, aus welcher auf dem Wasserbad unter mehrmaligem Zusatz von Methylalkohol Benzol und Essigsäureanhydrid entfernt wurden. Der zähe, gummiartige Rückstand wurde in heissem Methylalkohol aufgenommen. Beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche abgesaugt wurden und sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser, welches etwas wenig Essigsäure enthält, als Trimethylcolchicinsäure (*A*) erwiesen.

Die essigsaure Lösung von *A* wurde am Wasserbade eingeengt und durch Zusatz von Natronlauge bis zur neutralen Reaction die Trimethylcolchicinsäure ausgefällt. 1·07 *g* derselben wurde zurückgewonnen.

Das methylalkoholische Filtrat von *A* wurde durch Erhitzen theilweise vom Alkohol befreit und mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es schieden sich Anfangs bräunliche harzige Flocken aus, von denen abfiltrirt wurde. Das trockene Harz betrug 1·02 *g*.

Im Filtrat schieden sich reichlich Nadeln von Colchicein aus, die abgesaugt und als Rohcolchicein gewogen wurden. Es waren 2·51 *g*. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, welchem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, um etwaige Spuren von Trimethylcolchicinsäure zu entfernen, und schliesslich wurde nochmals umkrystallisirt aus

---

[1] Anstatt 1 Mol. Trimethylcolchicinsäure mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid zusammenzubringen, war irrthümlicher Weise nur ½ Mol. des letzteren genommen worden. Bei Anwendung der richtigen Mengenverhältnisse wäre gewiss eine erhebliche Steigerung der Ausbeute zu erhoffen gewesen. Der Versuch wurde jedoch nicht wiederholt, da wir auch bei dem wirklich eingehaltenen Gewichtsverhältnisse eine ziemlich gute Ausbeute an Colchicein erhielten.

Methylalkohol, dem wenig Wasser und ein Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt war. So wurden 2·10 *g* reinen Colchiceïns erhalten, welches dem aus Colchicin erhaltenen vollkommen glich.

Zur Identificirung dieses durch Acetylirung der Trimethylcolchicinsäure erhaltenen Colchiceïns wurde die Elementaranalyse und Methoxylbestimmung vorgenommen.

0·2512 *g* im Vacuum über Schwefelsäure constant gewordener Substanz lieferten 0·5935 *g* CO_2 und 0·1371 *g* H_2O.

0·2292 *g* vacuumtrockener Substanz gaben bei der Bestimmung des Methoxylgehaltes 0·4149 *g* AgJ.

0·1502 *g* im Vacuum gewichtsconstanter Substanz lieferten 0·2706 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{23}NO_6)_2.H_2O$
C.....	64·0	63·94
H	6·06	6·15
OCH_3 ..	I. 23·87 / II. 23·76	23·60

Zur Darstellung des Colchiceïnkupfers wurde Colchiceïn mit in Methylalkohol aufgeschlämmten Kupferhydroxyd fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, vom Kupferhydroxyd abfiltrirt, das grasgrüne Filtrat bis zur eben beginnenden Trübung mit kochendem Wasser versetzt und noch einige Zeit lang gekocht.

0·2446 *g* lufttrockener Substanz verloren durch Trocknen bei 100° 0·0259 *g*, entsprechend 10·59% H_2O. Die Formel $(C_{21}H_{22}NO_6)_2.Cu.5H_2O$ verlangt 10·85% H_2O.

0·2187 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben bei der Verbrennung 0·1095 *g* H_2O und 0·4865 *g* CO_2 und hinterliessen einen Rückstand von 0·0210 CuO.

0·2541 *g* bei 100° getrockneter Substanz einer zweiten Darstellung hinterliessen beim Glühen einen Rückstand von 0·0237 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{22}NO_6)_2.Cu$
C.....	60·67	60·61
H	5·56	5·30
Cu.....	I. 7·66 / II. 7·44	7·62

IV. Einwirkung von Jodmethyl auf trimethylcolchicinsaures Natrium.

A. Methylalkoholverbindung der Trimethylcolchicinsäure.

Als wir bei den Versuchen, welche wir behufs Methylirung der Trimethylcolchicinsäure ausführten, diese mit absolutem Methylalkohol zusammenbrachten, bemerkten wir, dass sich die losen Nädelchen der Säure, ohne vom Alkohol gelöst zu werden, in glänzende, feste weisse, aus feinen Nadeln bestehende Rosetten umwandelten, deren Aussehen von dem der ursprünglichen Säure so verschieden war, dass wir dadurch zu einer Untersuchung der Verbindung veranlasst wurden. Es hat sich herausgestellt, dass die Trimethylcolchicinsäure beim Erhitzen mit Methylalkohol 2 Moleküle davon als Krystallalkohol bindet.

Die Zusammensetzung der Substanz wurde durch die Bestimmung des Gehaltes an Methoxyl und durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes im Vacuum und nachherigen Trocknen bei 135° ermittelt. Die erhaltenen Werthe stimmten genügend scharf für Trimethylcolchicinsäure, welche mit 2 Molekülen Methylalkohol krystallisirt ist.

0·1746 *g* lufttrockene Substanz lieferten 0·4935 *g* AgJ, entsprechend 37·34% OCH_3, während sich für $C_{19}H_{21}NO_5.2CH_4O$ der Gehalt an Methoxyl mit 38·08% berechnet.

0·7766 *g* lufttrockene Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0·1155 *g*, entsprechend 14·87%, dann bei 135° noch weitere 0·0047 *g* = 0·60%, mithin betrug der Verlust im Ganzen 0·1202 *g* = 15·47%, während die oben angegebene Formel 15·72% CH_4O verlangt.

B. Trimethylcolchidimethinsäure.

$$C_{15}H_9(OCH_3)_3\begin{cases}N(CH_3)_2\\COOH.\end{cases}$$

Unsere ersten Versuche, den Methyläther der Trimethylcolchicinsäure zu erhalten, führten zu einem Körper, welcher angesprochen werden muss als Trimethylcolchicinsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch zwei Methylreste ersetzt sind:

$$C_{15}H_9\begin{cases}(OCH_3)_3\\N(CH_3)_2\\COOH\end{cases}$$

Wir schlagen für den Körper den in der Capitelüberschrift enthaltenen Namen vor.

0·16 *g* Natrium wurden in 15 cm^3 absoluten Methylalkohols gelöst, dazu 2 *g* nicht entwässerter Trimethylcolchicinsäure gebracht, die dem Natrium äquivalente Menge Jodmethyl zugefügt und im geschlossenen Rohre vier Stunden lang auf 110° erhitzt.

Nach dem Erhitzen blieb der Rohrinhalt flüssig und war rothbraun gefärbt. Durch das Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel ein geringer, flockiger, brauner Niederschlag aus. Das Filtrat wurde mit Chloroform geschüttelt, dieses abdestillirt und zuletzt mit Wasserdampf abgeblasen. Die goldgelbe wässerige Lösung schied beim Einengen auf dem Wasserbade säulenförmige Krystalle aus. Auch aus dem Harz, welches sich beim Abblasen des Restes von Chloroform an der Kolbenwand angesetzt hatte, wurden noch eben solche Krystalle erhalten, indem das in Methylalkohol gelöste Harz mit Wasser verdünnt von den ausgeschiedenen Flocken filtrirt und das Filtrat eingedampft wurde.

Aus 2 *g* Trimethylcolchicinsäure werden 1·08 *g* des neuen Körpers gewonnen.

Die Verbindung, einmal aus wässerig-alkoholischer Lösung ausgeschieden, ist in Wasser nicht mehr leicht löslich. Ihre Lösung gibt mit Phenolwasser versetzt eine starke weisse Trübung; auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Trübung nicht. Trimethylcolchicinsäure in wässerig-alkoholischer Lösung zeigt mit Phenolwasser zwar auch Trübung, jedoch verschwindet dieselbe durch Salzsäurezusatz.

Die Krystalle der am Stickstoff methylirten Trimethylcolchicinsäure erweichen in offener Capillare bei 124° und waren bei 126° geschmolzen.

I. 0·1396 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten bei der Bestimmung des Gehaltes an Methoxyl 0·2715 *g* AgJ, entsprechend 25·65% OCH_3.

II. 0·2039 *g* vacuumtrockener Substanz einer anderen Darstellung lieferten bei der Verbrennung 0·4971 *g* CO_2 und 0·1300 *g* H_2O.

III. 0·1232 *g* im Vacuum über Schwefelsäure gewichtsconstanter Substanz ergaben 0·2347 *g* AgJ entsprechend 25·13% OCH_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_5 . {}^1/_2H_2O$
	I.	II.	III.	
C	—	66·49	—	66·31
H.....	—	7·08	—	6·84
OCH_3 ...25·65		—	25·13	24·47

Die Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht durchgeführt werden, weil die Substanz dasselbe noch bei 150° hartnäckig zurückhielt, während sie selbst bereits geschmolzen und gebräunt war.

Es darf wohl angenommen werden, dass die Trimethylcolchidimethinsäure in der Reactionsmasse ursprünglich als Methylester vorhanden war, dieser aber während der Präparation verseift wurde.

C. Jodmethylat des Trimethylcolchidimethinsäuremethylesters.

$$C_{15}H_9(OCH_3)_3N(CH_3)_2CH_3J(COOCH_3).$$

Während, wie eben gezeigt wurde, bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Trymethylcolchicinsäure unter Einhaltung eines nahezu aequimolecularen Verhältnisses der Ingredienzien eine Trimethylcolchidimethinsäure entsteht, wurde ausser derselben auch noch das Jodmethylat des in der NH_2-Gruppe zweifach methylirten Trimethylcolchicinsäuremethylesters erhalten, wenn das 3—4-fache dieser Menge von Natrium und Jodmethyl angewendet wurde.

1·20 *g* Natrium wurden in 30 cm^3 Methylalkohol gelöst, 5 *g* Trimethylcolchicinsäure und 9 *g* Jodmethyl zugefügt und im geschlossenen Rohre 4 Stunden lang auf 110° erhitzt.

Die Lösung war nach dieser Zeit rothbraun. Im Rohre war geringer Druck.

Nachdem der Methylalkohol bis auf einen geringen Rest abdestillirt war, wurde durch Verdünnen mit Wasser ein krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher an der Luft getrocknet 2·47 *g* betrug. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und etwas Methylalkohol wurde diese Substanz gereinigt. Die Krystalle sind jodhältig und verkohlen bei 237°, ohne vorher zu schmelzen.

0·2215 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat, vorgelegter Silberspirale und Bleisuperoxyd 0·4105 *g* CO_2 0·1142 *g* H_3O.

0·2199 *g* vacuumconstanter Substanz ergaben auf dieselbe Art verbrannt 0·4101 *g* CO_2 und 0·1100 *g* H_2O.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Jod wurde 0·2414 *g* vacuumtrockener Substanz mit Natriumcarbonat geglüht und das entstandene Jodnatrium nach Volhard filtrirt. Es wurden 5·2 *cm*³ Silberlösung verbraucht, von welcher 1 *cm*³ 0·01062 *g* Jod anzeigt, mithin 0·055232 *g* Jod gefunden = 22·84%.

Der Methoxylgehalt wurde ebenfalls in der vacuumtrockenen Substanz bestimmt.

0·1936 *g* Substanz lieferten 0·3754 *g* AgJ, beziehungsweise — nach Abzug von 0·0365 *g* AgJ [1] — 0·3389 *g* AgJ, entsprechend 23·12% OCH_3.

0·2005 *g* Substanz ergaben 0·3791 *g*, beziehungsweise 0·3406 *g* AgJ, entsprechend 22·46% OCH_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{30}NO_5J.H_2O$
	I.	II.	
C.....	50·47	50·86	50·64
H	5·72	5·55	5·83
J.....	22·84	—	23·30
OCH_3 ..	23·12	22·46	22·75

Die Bestimmung des Krystallwassers musste aufgegeben werden, da dasselbe noch bei 180° zurückgehalten wurde, bei 200° aber Jodmethyl abgespalten wurde und die Substanz sich zersetzte.

---

[1] Zu dieser und den nächstfolgenden Methoxylbestimmungen wurde eine frische Jodwasserstoffsäure verwendet, von welcher 10 *cm*³ bei einem Blindversuch 0·0161 *g* AgJ ausschieden. Ausserdem wurde festgestellt, dass 0·0168 *g* AgJ abgeschieden wurden, als 0·1518 *g* Substanz im Methoxylapparate blos mit einem bei 127° siedenden Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid durch 1½ Stunden gekocht wurde. Offenbar wurde Jodmethyl abgespalten und es wurde angenommen, dass dasselbe in der Substanzmenge proportionalem Masse geschehe beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure. Daher mussten 0·0161 *g* + (in diesem Falle) 0·0204 *g* AgJ von der bei der Methoxylbestimmung erhaltenen Menge Jodsilber in Abzug gebracht werden.

Aus dem Filtrat dieses vorstehend charakterisirten Jodids wird weiter noch die schon früher erwähnte, am Stickstoff zweifach methylirte Trimethylcolchicinsäure gewonnen.

So lange noch eine Trübung im Filtrat entsteht, wird Wasser zugesetzt und die nach dem Filtriren klare Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, Chloroform abdestillirt und der Rest mit Wasser weggekocht, wobei sich Harz ausscheidet. Die klare Lösung gibt beim Einengen auf dem Wasserbade Krystalle und ebenso werden solche auch noch aus dem Harze gewonnen. Diese Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 124—126° und die schon früher angeführten Reactionen der Trimethylcolchidimethinsäure.

Wählt man das Verhältniss, in welchem man Natrium und Jodmethyl auf Trimethylcolchicinsäure wirken lässt derart, dass man Natrium in der 3—4fachen theoretischen Menge, Jodmethyl aber in einem bedeutenden Überschusse anwendet, so erhält man nur das Jodid $C_{23}H_{30}NO_5J.H_2O$, nicht aber noch ausserdem, wie vorher, die am Stickstoff zweifach methylirte Trimethylcolchicinsäure.

1·20 *g* Natrium wurden in 20 cm^3 Methylalkohol gelöst, 5 *g* Trimethylcolchicinsäure und 15 *g* Jodmethyl zugefügt, in ein Rohr eingeschlossen und dieses 4 Stunden lang einer Temperatur von 110° ausgesetzt.

Im Rohr war bedeutender Druck, es entweicht Dimethyläther.

Die rothbraune Reactionsflüssigkeit wurde von Alkohol durch Destillation befreit und mit Wasser aufgenommen, wobei ein reichlicher krystallinischer, schmutzig orangefarbener Niederschlag entstand, von dem abfiltrirt wurde. In heissem Methylalkohol wurde derselbe gelöst, filtrirt, durch Zusatz kleiner Mengen Wasser aus dem alkoholischen Filtrate eine geringe Menge rostfarbigen Harzes gefällt, dieses entfernt, mehr Wasser zugefügt und der Alkohol aus dieser nun hellgelben Lösung verdampft.

Es wurden 1·62 *g* jodhältige Krystalle (I*a*) erhalten.

Der in Methylalkohol nicht gelöste, durch Behandlung mit demselben hellgelb gewordene Antheil wurde in heissem Wasser gelöst und gab nach dem Erkalten der Fraction I*a* ähnliche Krystalle —1·83 *g* (I*b*), welche ebenfalls Jod enthielten.

Das Filtrat des schmutzig orangefarbenen Niederschlages, welcher aus den beiden mit I*a* und I*b* bezeichneten Substanzen

bestand, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses abdestillirt und der Rest mit Wasser weggekocht. Die heisse wässerige Lösung schied beim Erkalten schöne Krystalle aus, deren Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure weitere Krystalle ergab — II*a* — u. zw. 0·39 *g*.

Der in Wasser nicht gelöste Theil wurde durch Alkohol zur Lösung gebracht und gab, nachdem von dem beim Einengen und Verdünnen mit Wasser abgeschiedenen Harz abfiltrirt worden war, ebenfalls ein krystallinisches Product (II*b*) im Gewichte von 0·34 *g*. Auch diese beiden letzterwähnten Körper — II*a* und II*b* — enthalten Jod.

Dass diese vier mit I*a*, I*b*, II*a*, II*b* bezeichneten Substanzen unter einander und mit dem früher erhaltenen Jodmethylat $C_{23}H_{30}NO_5J.H_2O$ identisch sind, erhellt aus den folgenden Analysen:

0·2058 *g* vacuumtrockener Substanz I*a* lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale und Bleisuperoxyd 0·3806 *g* CO_2 und 0·1066 *g* H_2O.

0·1831 *g* derselben Substanz ergaben bei der Bestimmung des Methoxylgehaltes 0·3441 *g* AgJ, beziehungsweise 0·3078 *g* AgJ.[1]

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{30}NO_5J.H_2O$
C	50·43	50·64
H	5·75	5·83
OCH_3	22·20	22·75

Die Jodbestimmungen wurden derart ausgeführt, dass die vacuumtrockene Substanz mit Natriumcarbonat geglüht und das entstandene Jodnatrium nach Volhard massanalytisch bestimmt wurde.

0·3053 *g* Substanz (I*a*) verbrauchte 6·7 *cm*³ $AgNO_3$ Lösung, von welcher 1 *cm*³ 0·010621 *g* Jod anzeigte. Die Substanz enthielt mithin 0·07116 *g* Jod.

0·2408 *g* Substanz (I*b*) verbrauchte 5·2 *cm*³ $AgNO_3$-Lösung, enthielt daher 0·05523 *g* Jod.

0·2614 *g* Substanz (II*a*) verbrauchte 5·7 *cm*³ Silberlösung, enthielt also 0·06054 *g* Jod.

0·2712 *g* Substanz (II*b*) verbrauchte 5·9 *cm*³ Silberlösung, enthielt mithin 0·06266 *g* Jod.

---

[1] Vergl. Anmerkung S. 822.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{23}H_{30}NO_5J.H_2O$
	I*a*.	I*b*.	II*a*.	II*b*.	
J.....	23·31	22·93	23·16	23·10	23·30.

Wird dieses Jodmethylat des Trimethylcolchidimethinsäuremethylesters mit Ag_2O bei Gegenwart von Methylalkohol entjodet, vom Jodsilber abfiltrirt und der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, so wird schon bei dieser schonenden Behandlung merklich Trimethylamin abgespalten, was qualitativ durch den deutlich häringslakenartigen Geruch des alkoholischen Destillats, ferner durch Darstellung des schwer löslichen Golddoppelsalzes aus dieser mit Chlorwasserstoffsäure versetzten und eingedampften Flüssigkeit festgestellt wurde.

Der Destillationsrückstand besass unmittelbar nach dem Destilliren keinen Geruch. Als er aber einige Tage im verschlossenen Gefässe in Alkohol gelöst gestanden war, war wieder intensiver Trimethylamingeruch wahrzunehmen.

Dadurch erscheint die Gegenwart der Gruppe $—N(CH_3)J$ in der Verbindung nachgewiesen.

Es wird wohl möglich sein, aus der dem Jodmethylat entsprechenden freien Base zu einem stickstofffreien Derivate des Colchicins zu gelangen, dessen Untersuchung aller Voraussicht nach die Erkenntniss der Atomgruppirung in dem Kerne $C_{15}H_9$ sehr fördern wird.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

von

J. Herzig und **S. Zeisel.**

(II. Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

In unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand [1] haben wir gezeigt, dass bei Einhaltung der dort angegebenen Versuchsbedingungen [2] aus Phloroglucin neben einem in Kali löslichen Producte — wesentlich bisecundärem Pentaäthylphloroglucin — eine in Kali unlösliche ölige Substanz von anscheinend nicht einheitlicher Natur entsteht.

Vorliegende Abhandlung, welche sich mit den Ergebnissen der Untersuchung dieses in Kali unlöslichen Antheils der Reactionsproducte beschäftigt, wird zeigen dass sich unsere bereits damals ausgesprochene Vermuthung, dass hier ein Gemenge von Äthyläthern der „gemischten Pseudoformen" des Phloroglucins vorliege, vollauf bestätigt hat.

Zu den hier beschriebenen Versuchen haben wir ausschliesslich Phloroglucin verwendet, welches sich mittelst Elementaranalyse und Krystallwasserbestimmung als vollkommen reines Product hat erkennen lassen. Die Gewinnung grösserer Mengen dieses kostbaren Materiales konnten wir, einem freundlichen Rath W. Will's folgend, mit geringer Mühe bewerkstelligen, indem wir das diresorcinhältige Handelsproduct mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat ($4^1/_2$ Theile auf 1 Theil Phloroglucin) in

---

[1] Monatshefte f. Chemie IX. S. 217.

[2] Bei dieser Gelegenheit wollen wir erwähnen, dass es bei Angabe des Gewichtsverhältnisses zwischen Phloroglucin, Kali und Jodäthyl (S. 221 statt 3 Mol., 6 Mol. Kali und 6 Mol. Jodäthyl heissen soll.

offenen Gefässen aufkochten, mit Schwefelsäure übersäuerten, zur Zerlegung der gebildeten Phloroglucincarbonsäure weiter kochten und der nach mehrtägigem Stehen von der beständigen Diresorcincarbonsäure durch Filtration getrennten Lösung das Phloroglucin mittels Äther in bekannter Weise entzogen. Das Wesentliche dieser Methode ist übrigens von Will[1] bereits publicirt worden, wenn auch damit damals nicht die Reinigung des Phloroglucins beabsichtigt war.

Wir erhielten so einmal aus 95 *g* käuflichen Präparates 71 *g*, das andere Mal aus 150 *g* 104 *g* reines, bereits umkrystallisirtes Phloroglucin.

Das Product der ersten Darstellung zeigte einen Krystallwassergehalt von 21·98%, das der zweiten 21·99 und 22·21% H_2O. Für $C_6H_6O_3+2H_2O$ berechnet sich: 22·17%; für $C_{12}H_{10}O_4+2H_2O$ 14·1% H_2O.

Ein Gehalt an Diresorcin hätte eine merkliche Verminderung des Krystallwassergehaltes zur Folge haben müssen.

Die Elementaranalyse des so gereinigten bei 100° getrockneten Phloroglucins ergab: 57·11% C und 4·84% H, während $C_6H_6O_3$ 57·14% C und 4·76% H verlangt. Auch diese Zahlen beweisen die Abwesenheit merklicher Mengen von Diresorcin, welches im wasserfreien Zustande 66·05% C und 4·56% H enthält.

Bezüglich der Darstellung des durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Phloroglucin entstehenden indifferenten Öles, mag es genügen, auf das in unserer ersten Mittheilung Gesagte zurückzuverweisen. Bei wiederholten Darstellungen erhielten wir davon im Mittel 100% des angewandten Phloroglucins. Der von uns beobachtete recht constante Siedepunkt — 190 bis 193° C bei einem Drucke von 24 *mm* — so wie die wenig wechselnden Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen bei Producten verschiedener Darstellung im rohen und destillirten Zustande (71·43 bis 71·88 Procent C und 9·33 bis 9·71 Procent H) liessen anfangs glauben, dass wir es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hätten. Indess belehrten uns Äthoxylbestimmungen, welche, an Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt, zwischen 21·3 Procent und 31·3 Procent (OC_2H_5) ergaben, dass doch ein von Fall zu Fall in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge von Äthyläthern vorliege.

---

[1] Will, Ber. d. d. ch. G. XVIII. 1323.

Wenn wir auch vorläufig auf die Trennung der in diesem Öle enthaltenen Verbindungen verzichtet haben, hat uns doch das Studium der durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure daraus erhaltenen krystallisirten Producte in den Stand gesetzt, eine Vorstellung über einige der Componenten dieses Gemenges zu gewinnen.

Je ein Gewichtstheil des indifferenten Öles wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127 unter zeitweiligem Wegkochen des Jodäthyls am Rückflusskühler so lange erhitzt, als noch die Bildung neuer Mengen von Äthyljodid zu bemerken war. Nach dem Erkalten zeigte sich das auf der wässerigen Säure schwimmende tief braun gefärbte Öl von Krystallen durchsetzt. Es wurde von der Jodwasserstoffsäure getrennt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde so oft mit wässeriger Kalilauge geschüttelt als diese sich noch merklich färbte. Im Äther verblieb eine in Alkalien unlösliche Substanz, auf deren Besprechung wir noch später zurückkommen werden.

Die kalische Lösung wurde mit etwas Natriumsulfit und überschüssiger Salzsäure versetzt und abermals mit Äther geschüttelt.

Der nach Abdestilliren des letzteren verbliebene dickliche Rückstand wurde warm in eine Schale ausgegossen, noch etwas Äther hinzugefügt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit hatte sich ein Krystallbrei gebildet, welcher an der Pumpe von der dunklen Mutterlauge getrennt und mit 60- bis 70procentigem Alkohol gewaschen wurde. Durch diese Behandlung wurde ein fast weisses Product erhalten, dessen Menge mit sammt den geringen nach dem Einengen des mit dem Waschalkohol vereinigten Filtrates im Mittel 30% des Öles betrug.

In der Mutterlauge der krystallisirten Producte ist noch eine beträchtliche Menge von nicht oder nicht leicht krystallisirenden Körpern enthalten.

Diese krystallinische Substanz wurde durch systematisches Umkrystallisiren aus 60- bis 70procentigem Alkohol in zwei verschiedene Antheile zerlegt, von denen der schwerere lösliche schliesslich, aus Methylalkohol umkrystallissirt, einen constanten Schmelzpunkt bei 209 bis 212 zeigte. Er besass die Zusammen

setzung eines Tetraäthylphloroglucins. Der leichter lösliche Antheil schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 91 bis 95° C. und erwies sich als identisch mit dem bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Pentaäthylphloroglucin.

Tetraäthylphloroglucin.

Dass diese Verbindung kein durch Jodwasserstoff abspaltbares Äthyl enthält, folgt ohne weiteres aus der Art seiner Darstellung.

Die nachfolgenden Analysen von Producten verschiedener Darstellung zeigen, dass ihr unzweifelhaft die Formel $C_{14}H_{22}O_3$ zukommt.

I.[1] 0·1933 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4991 *g* CO_2 und 0·1648 *g* HO_2.

II. 0·2579 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6669 *g* CO_2 und 0·2147 *g* H_2O.

III. 0·2458 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6351 *g* CO_2 und 0·2032 *g* H_2O.

	In 100 Theilen:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_{22}O_3$
C	70·41	70·52	70·47	70·58
H	9·47	9·25	9·18	9·24

Das Tetraäthylphloroglucin bildet farblose prismatische Krystalle, deren krystallographische Bestimmung Herr Dr. Köchlin vorzunehmen die Güte hatte.

Er theilt uns darüber Folgendes mit:

Die Krystalle sind monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a:b:c=1{,}258:1:1492$. Axenwinkel $\beta=62°22'$

Auftretende Formen sind:

Das Orthopinakoid	$a=(100)$
Die Basis	$c=(001)$
Das Orthodoma	$d=(\bar{1}01)$
„ „	$e=(\bar{1}02)$
Die Pyramide	$p=(\bar{1}11)$

[1] Sämmtliche von uns in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

Winkelwerte:

Zeichen	Symbol	gemessen	gerechnet
$c : \bar{a}$	001 : $\bar{1}00$	117° 38′	—
$c : p$	001 : $\bar{1}11$	76 9	—
$\bar{a} : p$	$\bar{1}00$: $\bar{1}11$	67 24	—
$c : e$	001 : $\bar{1}02$	35 57	35° 55′ 50″

Die Krystalle sind zumeist nach der *b*-Achse säulenförmig, seltener ebenmässig ausgebildet. Die Flächen sind theilweise eben, theilweise stark gekrümmt; fast immer aber glatt und glänzend.

Die Verbindung ist in kaltem verdünnten Alkohol sowie in verdünnter Essigsäure sehr wenig löslich, leichter in heissem verdünntem Alkohol. Selbst absoluter Äthyl- und Methylalkohol sowie Essigsäure nehmen in der Kälte nicht allzu reichliche Mengen davon auf. Wasser löst sie gar nicht. Von ätzenden Alkalien und Alkalicarbonaten wird sie, offenbar unter Bildung der entsprechenden Metallverbindungen, leicht gelöst.

Acidimetrische Bestimmungen ergaben, dass ein Wasserstoffatom des Tetraäthylphloroglucins durch Metall ersetzbar ist.

I. 0·6908 *g* bei 100° getrockneter Substanz sättigten 8·7 cm^3 einer Natronlauge, welche im Cubikcentimeter 0·01355 *g* NaOH enthielt;

II. 0·9169 *g* bei 100° getrockneter Substanz sättigten 11·6 cm^3 derselben Lauge.

100 Theile der Substanz sättigten demnach von Ätznatron

I.	II.	Berechnet für die Bildung von $C_{14}H_{21}NaO$
17·06	17·12	16·80

Die Endreaction war bei Anwendung von Phenolphtalein sehr scharf zu beobachten.

Diese Beobachtung steht mit der Annahme von einem Hydroxyl im Tetraäthylphloroglucin im Einklange, welche durch die Überführung der Verbindung in einen Monoäthyläther und in ein Monocetat vollends gerechtfertigt wird.

Tetraäthylphloroglucinmonoäthyläther.

Tetraäthylphloroglucin wurde, um eine möglichst weit gehende Äthylirung zu bewirken, dreimal nach einander in alkoholischer Lösung mit je der anderhalbfachen Menge Kali und der vierfachen Menge Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht und im übrigen so verfahren, wie bei der Darstellung des „indifferenten Öles" aus Phloroglucin beschrieben wurde.

Das Reactionsproduct, eine wenig gefärbte, dickliche, in Wasser und in Kali unlösliche Flüssigkeit, besass, wie wohl für je ein Molekül Tetraäthylphloroglucin nicht weniger als 18 Moleküle Jodäthyl und Kali in Anwendung gebracht worden waren, doch die Zusammensetzung eines blos fünffach äthylirten Phloroglucins.

I. 0·2631 *g* im Vac. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6946 *g* Kohlensäure und 0·2292 *g* Wasser.

II. 0·3564 *g* im Vac. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9391 *g* Kohlensäure und 0·3100 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_3$
C	72·00	71·87	72·18
H	9·67	9·66	9·77

Die Äthoxylbestimmung zeigte, dass nur das neu eingetretene Äthyl in der Verbindung als Äthoxyl enthalten ist.

I. 0·2832 *g* bei 100° im Vac. getrockneter Substanz lieferten 0·2546 *g* Jodsilber;

II. 0·2736 *g* bei 100° im Vac. getrockneter Substanz lieferten 0·2465 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_2(OC_2H_5)$
(C_2H_5O)	17·21	17·40	16·97

Die nach vollendeter Äthoxylbestimmung aus der Jodwasserstoffsäure wieder gewonnene Substanz erwies sich nach dem Schmelzpunkte als zurückgebildetes Tetraäthylphloroglucin.

Tetraäthylphloroglucinmonacetat.

Je ein Theil Tetraäthylphloroglucin wurde mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht, das gebildete Acetylproduct in bekannter Weise isolirt. In einem Falle wurde das Product durch Lösen in warmem Alkohol und Zusatz von wenig warmem Wasser bis zur Trübung und Erkaltenlassen zur Krystallisation gebracht. Diese erste Ausscheidung zeigte den Schmelzpunkt 60 bis 62° C.

Die von ihr getrennte Mutterlauge lieferte nach Zusatz einer neuen Menge Wasser noch eine kleine Abscheidung von unscharfem höherliegendem Schmelzpunkte. Bei der von uns beobachteten, sehr leicht vor sich gehenden Verseifung des Acethylproductes ist es fast gewiss, dass diese zweite Fraction zurückgebildetes Tetraäthylphloroglucin enthalten hat.

Dieselben Beobachtungen konnten wir in einem anderen Falle machen, wo wir das rohe Acetylproduct in kaltem Eisessig gelöst und durch Zusatz von kalten Wasser in zwei Tractionen gefüllt hatten, von denen die erste bei 60 bis 62°, die zweite abermals sehr unscharf bei höherer Temperatur schmolz.

Die Analyse von Substanz verschiedener Darstellung ergab:

I. 0·2962 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·742 *g* CO_2 und 0·2320 *g* H_2O;

II. 0·2132 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·5339 *g* CO_2 und 0·1664 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_2(O_2C_2H_3)$
C	68·35	68·26	68·57
H	8·71	8·68	8·57

Zur Bestimmung der gebundenen Essigsäure wurde eine gewogene Menge vacuumtrockener Substanz in sehr wenig Alkohol, der sie ausnehmend leicht löst, aufgenommen, überschüssige titrirte Natronlauge aus der Burette zufliessen gelassen und mit Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtalein zurücktitrirt. Die Natronlauge bewirkte unter diesen Umständen schon in der

Kälte und momentan vollständige Verseifung. Dies wurde daraus geschlossen, dass durch diese wässerige Lauge auch nicht einmal eine Trübung von etwa sich ausscheidenden in Wasser ganz unlöslichem Acetylproducte bewirkt wurde.

Die quantitative Verseifung ergab:

I. 0·6726 vacuumtrockener Substanz sättigten 13·9 cm^3 einer Natronlauge, welche im Cubikcentimeter 0·01355 g NaOH enthielt;

II. 0·6258 g vacuumtrockener Substanz neutralisirten 12·8 cm^3 derselben Lauge.

100 Theile des verseiften Acetylproductes neutralisirten demnach an NaOH:

I.	II.
28·01	27·71

während die Gleichung

$C_{14}H_{21}O_2(O_2C_2H_3)+2NaOH=C_{14}H_{21}NaO_3+H_2O+C_2H_3O_2Na$ 28·57 verlangt.

Wir haben uns überzeugt, dass bei der Verseifung aus dem Acetylproducte Tetraäthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 209 bis 211° C. zurückgebildet wird.

Das Acetyltetraphloroglucin bildet dicke rhombisch begrenzte Tafeln. Es ist in Alkohol und in Eisessig ausnehmend leicht löslich.

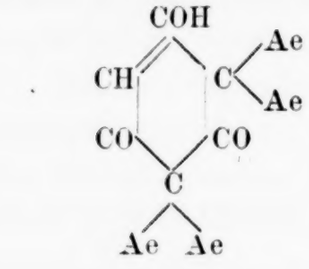
Tetraäthylphloroglucin löst sich nicht blos in ätzenden Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten leicht auf. Dies hat uns ermöglicht, nach dem Verfahren von Bayer[1], das Verhalten der Verbindung gegen Kaliumpermanganat zu prüfen. Fügt man zu einer kalten Auflösung von Tetraäthylphloroglucin in Natriumcarbonat einige Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so ist — allerdings erst im Verlaufe einer $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde — vollständige Reduction des Permanganats zu bemerken.

Einwirkung von Brom auf Tetraäthylphloroglucin.

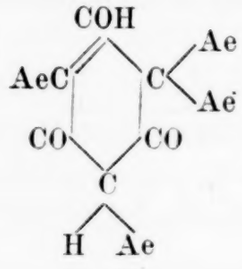
Das Verhalten der Substanz gegen $KMnO_4$ steht mit der Annahme, dass man es hier mit einer ungesättigten Verbindung zu thun hat, nicht im Widerspruche. Trotzdem haben wir nicht erwartet, dass das Tetraäthylphloroglucin sich mit Brom glatt zu einem Additionsproducte vereinigen werde, da die Eigenschaften

[1] Ann. d. Chemie **245**. 147.

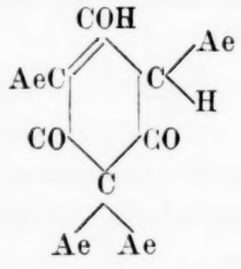
desselben es sehr wahrscheinlich machen, dass es zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalte, von denen eines mit Hydroxyl verbunden sein muss. Das Halogenadditionsproduct einer solchen Verbindung kann aber nach allen Erfahrungen, die über die Labilität der Gruppe —C(OH)Br vorliegen, nicht bestehen bleiben. Es war also zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Brom auf Tetraäthylphloroglucin dieses, wenn dafür die Formel Ia, Ib oder Ic angenommen wird durch IIa, IIb oder IIc hindurch in IIIa, IIIb oder IIIc übergehen werde.



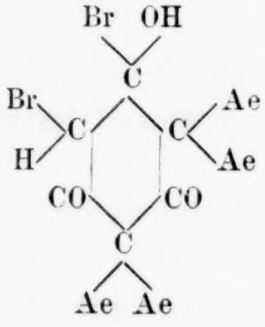
I a



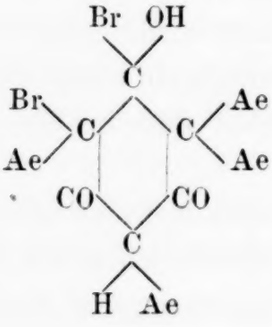
I b



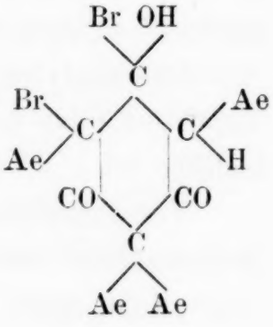
I c



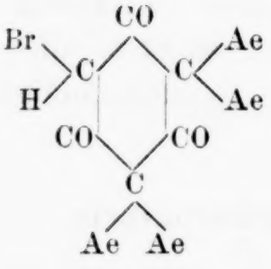
II a



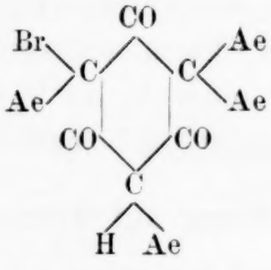
II b



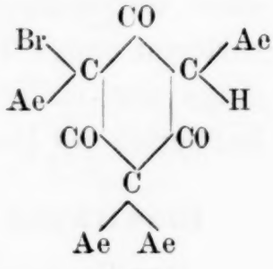
II c



III a



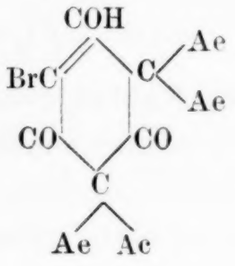
III b



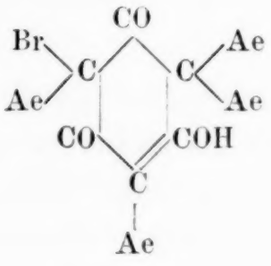
III c

Wie man sieht, schliessen sämmtliche mit III bezeichneten Formeln nicht aus, dass durch Bindungswechsel hydroxylhältige Verbindungen von phenolähnlichem Charakter entstehen. Nimmt man eine solche Umlagerung an, dann hat man, von IIIa ausgehend, nur den durch IV a dargestellten Körper, von III b aus

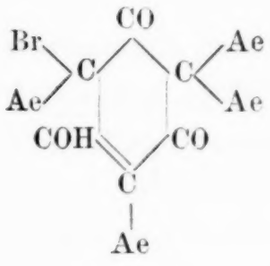
hingegen die Isomeren IV b α und IV b β zu erwarten, mit welch' letzteren die aus III c möglicherweise entstehenden Verbindungen identisch sein müssten.



IV a



IV b α



IV b β.

Unsere bisherigen Erfahrungen über den Verlauf der Einwirkung von Brom auf Tetraäthylphloroglucin stehen mit diesen theoretischen Erwägungen in vollstem Einklange, wenn auch die einschlägigen Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sind.

Wir haben festgestellt, dass für je ein Molekül Tetraäthylphloroglucin zwei Atome Brom in Reaction treten. Die Einwirkung findet mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte statt. Jeder Tropfen Brom, welcher in die mit Wasser gekühlte alkoholische Lösung der Verbindung einfällt, wird unter vollständiger Entfärbung aufgenommen, bis nach Zusatz einer gewissen Menge die Farbe plötzlich in Gelb umschlägt. Diese hält sich dann im Dunkeln über eine halbe Stunde.

Bei Zusatz von Wasser fällt unter vollständiger Entfärbung ein weisser krystallinischer Körper heraus. Die Menge desselben kam der für Monobromtetraäthylphloroglucin berechneten sehr nahe.

In einem aliquoten Theile des Filtrates wurde die gebildete Bromwasserstoffsäure acidimetrisch bestimmt, in einem anderen Theile diese Bestimmung durch Titration mit Silbernitrat nach Volhard controlirt.

Eine Lösung von 1·59 *g* Tetraäthylphloroglucin verbrauchte, um eben sichtbar und dauernd gelb zu werden, 1·11 *g* Brom statt der berechneten 1·07 *g*. Die lichtgelb gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich sofort auf Zusatz von Wasser, indem gleichzeitige reichliche Füllung eines rein weissen, bromhaltigen Körpers eintrat, der in lufttrockenem Zustande 2·27 *g* wog statt der für Monobromtetraäthylphloroglucin berechneten 2·12 *g*.

Im Filtrate dieser Füllung waren 0·605 *g* H Br enthalten, entsprechend 54% des zugesetzten Broms.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Reaction im Sinne der Gleichung

$$C_{14}H_{22}O_3 + Br_2 = C_{14}H_{21}BrO_3 + HB_3$$

vor sich gegangen ist.

Das erhaltene Bromproduct ist in kalter Kalilauge vollkommen und leicht löslich. Es ist indess nicht einheitlich, sondern lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform in Fractionen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegen. Die grösste von uns beobachtete Schmelzpunktdifferenz betrug 40° C.

Eine vollständige Trennung der hier möglicherweise vorliegenden Isomeren setzt indess den Besitz grösserer Mengen des Bromproductes voraus, als uns bis jetzt zur Verfügung standen. Dies ist auch der Grund, warum wir ein genaueres Studium dieser Verbindungen nicht gleich jetzt durchgeführt haben. Wir gedenken jedoch noch darauf zurückzukommen.

Nur auf einen Punkt wollen wir noch aufmerksam machen.

Körper, welche eine Constitution besitzen, wie sie durch die vorhin mit IV bezeichneten Formeln ausgedrückt wird, müssen mit Brom ebenso leicht in Reaction treten können, wie Tetraäthylphloroglucin selbst. Und dies ist, wie wir uns überzeugt haben, auch wirklich der Fall.

Das mit Wasser ausgefüllte Gemisch der Bromverbindungen in Alkohol gelöst, nimmt schon in der Kälte unter sofortiger Entfärbung Brom auf. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass das leicht zersetzliche erstgebildete Brom-Additionsproduct des Tetraäthylproductes in der ursprünglichen alkoholischen Reactionsflüssigkeit noch besteht und in Bromwasserstoff und Bromtetraäthylphloroglucin erst dann zerfällt, wenn Wasser hinzukommt. Denn anderenfalls hätte die Menge des verbrauchten Broms weit grösser sein müssen als sie in Wirklichkeit beobachtet wurde.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass neben dem soeben beschriebenen Tetraäthylphloroglucin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf „das indifferente Öl“ auch eine Substanz gebildet wird, die den Schmelzpunkt des

bisecundären Pentaäthylphloroglucins

besitzt.

Die nachfolgende Analyse zeigt, dass diese Verbindung in der That vorliegt.

0·2405 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6355 *g* Kohlensäure und 0·2080 *g* Wasser.

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$
C	72·07	72·18
H	9·64	9·77

Die in der ersten Abhandlung hervorgehobene Fähigkeit des Pentaäthylphloroglucins, Metallverbindungen zu bilden, wurde durch acidimetische Bestimmungen genauer geprüft.

I. 0·4855 *g* bei 100° getrockneter Substanz sättigten 5·5 cm^3 einer Natronlauge vom Titre 0·01355 *g* NaOH, entsprechend 0·0745 *g* NaOH, während die Bildung von $C_{16}H_{25}NaO_3$ 0·0729 *g* NaOH erfordert.

II. 0·5273 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirter 6·1 cm^3 derselben Lauge entsprechend 0·08265 *g* NaOH, während theoretisch 0·0793 *g* verlangt wird.

Als Indicator wurde auch hier Phenolphtalein benützt. Die Endreaction war ziemlich scharf.

Wir haben versucht, das Pentaäthylphloroglucin zu acetyliren und haben hierbei auch wirklich ein von der Muttersubstanz verschiedenes Product erhalten, welches durch Verseifung wieder in dieselbe zurückverwandelt zu werden schien. Die grosse Zersetzlichkeit und das geringe Krystallisationsvermögen dieser Verbindung haben uns bis jetzt verhindert, diese Reaction weiter zu verfolgen.

Sehr eigenthümlich verhält sich das Pentaäthylphloroglucin bei längerem Aufbewahren.

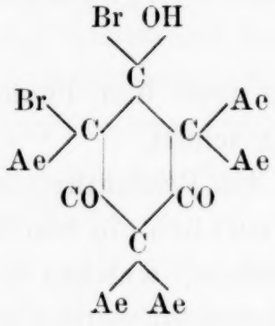
Nach mehr oder weniger langer Zeit nimmt es klebrige Beschaffenheit und röthliche gelbe Farbe an. Während die letztere an Intensität zunimmt, zerfliesst die Substanz im Laufe mehrerer Wochen zu einem dicken, gelben, in dünner Schicht röthlich gefärbtem Öle, von eigenthümlich aromatischem Geruche. Bei weiterem Stehen entfärbt sich dieses Öl vollkommen und nimmt einen intensiv saueren Geruch an. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit der Flüssigkeit zu.

Wir glaubten diese interessante Reihe von Veränderungen anfangs auf Lichtwirkung zurückführen zu müssen. Wir haben uns indess überzeugt, dass dieselbe wenn auch weit langsamer auch an einem Präparate vor sich ging, welches vollständig im Dunkeln gehalten wurde. Ein anderer Versuch hat gezeigt, dass diese Erscheinungen von einer Sauerstoffaufnahme begleitet sind, die durch Lichteinwirkung beschleunigt wird. Wir werden dieser Reaction unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden.

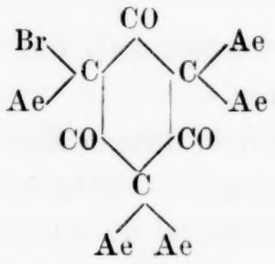
Nach dem Bayer'schen Verfahren mit übermangansauerem Kalium behandelt, bewirkt Pentaäthylphloroglucin in der Kälte sofortige Reduction des Oxydationsmittels.

Das Verhalten des Pentaäthylphloroglucins gegen Brom stimmt, so weit wir es bis jetzt verfolgt haben, vollkommen überein mit den Consequenzen, welche aus der in unserer ersten Abhandlung aufgestellten Formel fliessen.

Auch hier ist ein unbeständiges Additionsproduct



zu erwarten, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Monobrompentaäthylphloroglucin



übergehen muss.

Mit dem Austritt des letzten Wasserstoffatomes aus dem Moleküle des Pentaäthylphloroglucins hört aber die Möglichkeit der Bildung eines Körpers von Phenolcharakter auf. Das gebromte Pentaäthylphloroglucin muss in Kalilauge unlöslich

sein, im Gegensatze zu dem analogen Derivate des Pentaäthylphloroglucins. Es darf auch als gesättigte Verbindung der additionellen Vereinigung mit Brom nicht fähig sein.

Und Beides ist auch wirklich der Fall.

Das Studium dieser Reaction haben wir noch nicht zu Ende geführt. Wir sind vorläufig blos in der Lage folgende Daten zu geben.

1·902 *g* Pentaäthylphloroglucin in mit Wasser gekühlter alkoholischer Lösung nahmen 1·071 *g* Brom unter sofortiger Entfärbung auf, bis sich die Flüssigkeit dauernd lichtgelb färbte. Auf Zusatz von Wasser fiel das gebildete Bromproduct als kaum gefärbtes schweres Öl heraus, welches sich in kalter Kalilauge nicht löste. Nach dem Absetzen des Öles wurde ein aliquoter Theil der noch trüben wässerigen Flüssigkeit zur acidimetrischen Bestimmung der entstandenen Bromwasserstoffsäure verwendet. So wurde ermittelt, dass 51·7% des angesetzten Broms in Bromwasserstoff umgewandelt worden waren.

Die Reaction war demnach nach der Gleichung

$$C_{16}H_{26}O_3 + Br_2 = C_{16}H_{25}O_3 + HBr$$

vor sich gegangen, welche für die angewendete Menge Pentaäthylphloroglucin 1·144 *g* Brom erfordert.

Die Untersuchung jener in Kalilauge löslichen Körper, welche durch Erhitzen des indifferenten Reactionsproductes von Phloroglucin, Jodäthyl und Kali mit Jodwasserstoff entstehen, hat vorläufig nicht weiter geführt werden können, weil wir ausser dem beschriebenen Tetra- und Pentaäthylphloroglucin keine andere gut krystallisirende Verbindung zu isoliren vermochten In den ansehnlichen Mengen dunkler harziger Substanz, die sich in der Mutterlauge der krystallisirten Producte ansammeln, dürften höchst wahrscheinlich noch die kohlenstoffärmeren Homologen der bis jetzt abgehandelten Äthylphloroglucine enthalten sein. Dies darf unter Anderem auch aus der Bildung von bisecundärem Trimethylphloroglucin geschlossen werden, welche von O. Margulies gelegentlich einer im Einverständnisse mit uns unternommenen Untersuchung der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin festgestellt worden ist.

Secundäres Hexaäthylphloroglucin.

Es ist bereits erwähnt worden, dass nach dem Kochen „des indifferenten Phloroglucinöles“ mit Jodwasserstoff sich blos ein

Theil — allerdings der beiweitem grösste — in Kalilauge löst, während ein anderer auch noch wiederholtem Schütteln mit Lauge im Äther verbleibt.

Diese nach Abdestilliren des Äthers ölig zurückbleibende Substanz erhitzten wir nochmals mit Jodwasserstoff, um einen etwa noch vorhandenen kleinen Rest von Äthoxylverbindungen zu zersetzen. Durch die schon gelegentlich der Verarbeitung des „indifferenten Öles" geschilderte Reihe von Operationen wurden die durch die zweite Behandlung mit HJ entstandenen saueren Producte von noch vorhandenen indifferenten geschieden. So gewannen wir ein bräunlich gefärbtes, in Kali unlösliches Öl, welches schon im rohen Zustande eine der Formel eines Hexaäthylphloroglucins nahekommende Zusammensetzung zeigte, nachdem es im Vacuum bei 100° getrocknet worden war.

0·3100 *g* Substanz lieferten mit Pb Cr O_4 verbrannt 0·8404 *g* CO_2 und 0·2881 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18} H_{30} O_3$
C	73·93	73·47
H	10·33	10·20

Die Verbindung destillirte unzersetzt unter einem Drucke von 27 *mm* bei 200—205° und erstarrte dabei zum Theile schon im Kühlrohre zu einer krystallinischen Masse, welche von einer Spur Öl durch Pressen befreit und aus etwa 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt wurde. Sie wurde so in grossen, vollkommen farblosen, dünnen, rhombisch oder hexagonal begränzten Tafeln erhalten, welche eine charakteristische, den Seiten und Diagonalen eines regelmässigen Sechseckes entsprechende Streifung zeigten. Ihr Schmelzpunkt war constant und lag zwischen 65° und 68° C.

Die Analysen stimmten nun sehr gut zur Formel $C_6(C_2 H_5)_6 O_3$.

Die nachfolgenden zwei Analysen wurden an zwei nacheinander ausgeschiedenen Krystallfractionen ausgeführt.

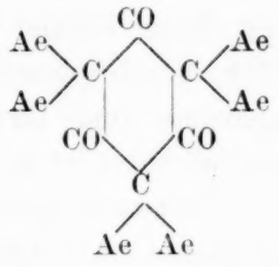
I. 0·1928 *g* im Vacuum über Kalk getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5191 *g* CO_2 und 0·1792 *g* H_2O.

II. 0·2265 *g* im Vac. über Kalk getrockneter Substanz lieferten 0·6082 *g* Kohlensäure und 0·2064 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(C_2H_5)_6O_3$
C	73·43	73·23	73·47
H	10·32	10·12	10·20

Da dieses Hexaäthylphloroglucin von kochender Jodwasserstoffsäure nicht verändert wird[1], muss es als Hexaäthyltriketohexamethylen angesehen werden:



In dieser Verbindung liegt das erste alkylirte secundäre Phloroglucin vor. Sie ist isomer mit dem bereits in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Äthyläther des bisecundären Pentaäthylphloroglucins.

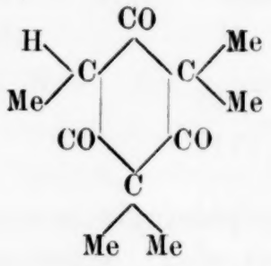
Die Frage, ob auch unvollständig alkylirte Abkömmlinge des Triketohexamethylens darstellbar seien, dürfen wir schon jetzt im bejahendem Sinne beantworten.

Wir sehen von einem in Kali unlöslichen, durch Jodwasserstoff nicht veränderlichen Pentaäthylphloroglucin ab, welches wir einmal in kleiner Menge erhalten haben, und über das wir noch nichts veröffentlichen, weil wir unserer Sache hier nicht ganz sicher sind. Hingegen wissen wir aus der oben angezogenen Untersuchung von Margulies, dass es ihm gelungen ist, ein schön krystallisirtes Pentamethylphloroglucin darzustellen, welches sich in Kali nicht löst, von Jodwasserstoff nicht verändert, von Brom in der Kälte nicht angegriffen wird und gegen selbst kräftige Oxydationsmittel auch in der Wärme sich sehr resistent erweist.

---

[1] Eine Aethoxylbestimmung ergab aus 0·2862 *g* Substanz 0·0032 *g* Ag J.

Dieser Körper ist demnach unzweifelhaft Pentamethyltriketohexamethylen:



Ob die Alkylphloroglucine der vier möglichen Typen durch einfache Mittel in einander übergeführt werden können, wird die fortgesetzte Untersuchung dieser Körper lehren.

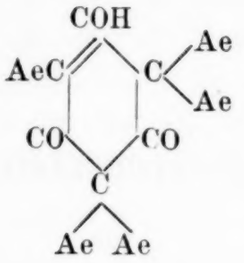
Die Constitution der beschriebenen Verbindungen kann nach ihrer Entstehungsweise und ihrer Umsetzungen kaum zweifelhaft sein. Umso auffallender ist es, dass sie auf Hydroxylamin und Phenylhydrozin nicht zu reagiren scheinen. Wenigstens erhielten wir beim Stehenlassen einer Auflösung von Pentaäthylphloroglucin in Natriumcarbonat mit einer ebensolchen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, ferner beim Kochen der Pentaäthylverbindung mit einer alkoholischen Lösung von salzsauerem Hydroxylamin die Substanz unverändert zurück.

Nicht besser erging es uns, als wir Tetraäthylphloroglucin mit freiem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung sowohl, als auch mit dem Acetat erhitzten.

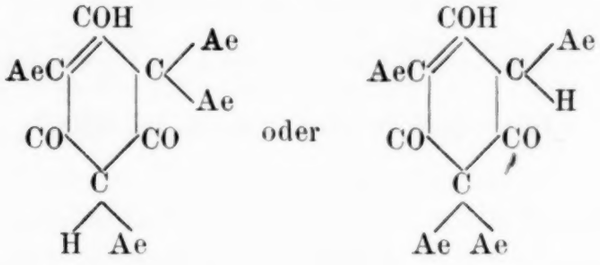
Durch die hier und in der ersten Abhandlung beschriebenen Versuche gelangen wir zu folgenden Schlussfolgerungen. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Phloroglucin entsteht theils ein in Kali lösliches, theils ein darin unlösliches Reactionsproduct. Der in Alkalien lösliche Antheil besteht wesentlich aus bisecundärem Pentaäthylphloroglucin. Der unlösliche Theil ist ein complexes Gemenge von secundärem Hexaäthylphloroglucin, den Monoäthyläthern des bisecundären Penta- und Tetraäthylphloroglucins und wahrscheinlich auch der niederen Homologen dieser Verbindungen.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure werden diese Äther, aber auch nur diese, zerlegt, wodurch die entsprechenden einwerthigen Phenole entstehen.

Für das Pentaäthylphloroglucin ist die schon früher aufgestellte Formel



für das Tetraäthylphloroglucin der Ausdruck



anzunehmen.

Für letztere Verbindung ist die dritte der theoretisch möglichen Formeln auszuschliessen, wenn es sich bestätigt, dass durch Einwirkung von Brom zwei isomere Monobromproducte entstehen.

Diese Structurformeln stehen in bestem Einklange mit dem Verhalten der Verbindungen gegen Alkalien, Essigsäureanhydrid, Jodäthyl und Kali, Kaliumpermanganat und Brom, während das inactive Verhalten der Körper gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin nach den Erfahrungen, die man bis jetzt mit diesen Agentien im Allgemeinen zu machen Gelegenheit hatte, etwas befremdlich erscheint.

Über Brechungsexponenten trüber Medien

von

A. Haschek.

Vorläufige Mittheilung.

Aus dem physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Die trüben Medien wurden auf verschiedene Arten dargestellt, und zwar: durch Auflösen von Harzen (Mastix, Guajac, Schellack) in Alkohol und Einträufeln dieser Lösungen in Wasser; dabei bildet sich eine sehr feine Emulsion, deren Theilchen unter dem Mikroskop einen Durchmesser von beiläufig 0·2 μ im Mittel haben. Diese Emulsionen lassen sich lange aufbewahren. Eine andere kann durch Kochen von Filtrirpapier oder Leinwand in Schwefelsäure erhalten werden. Diese zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass die Partikelchen durch längeres Kochen feiner werden.

Unter dem Mikroskop haben die Partikelchen einen Durchmesser von ungefähr 2—9 μ. Eine dritte Art von Emulsionen wird durch Schütteln von Ölen (Olivenöl) in schwacher Sodalösung erhalten.

Es wurden sowohl die Brechungsexponenten der Emulsionen als auch die der Flüssigkeiten, in denen die Partikelchen emulgirt wurden, gemessen. Da aber die Emulsionen nicht filtrirt, noch nach einer anderen Methode die Partikelchen von der Flüssigkeit getrennt werden konnten, wurden die den Emulsionen zugehörigen Flüssigkeiten, bei den Harzemulsionen durch Wägung, bei den Schwefelsäure-Emulsionen durch gleich langes Kochen der Säure und der Emulsion unter Chlorcalciumverschluss hergestellt. Bei allen Emulsionen ergab sich den zugehörigen Flüssigkeiten gegenüber eine bedeutende Vergrösserung

des Brechungsexponenten, so dass die Vermuthung nahe liegt, die Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit den emulgirten Partikelchen zuzuschreiben, um so mehr als mit der Abnahme des Durchmessers der Partikelchen auch eine Steigerung des Brechungsexponenten eintritt. Es wurde auch der Versuch, geschlemmten Schmiergel in Wasser zu suspendiren, gemacht. Doch konnte in diesem Falle keine Steigerung des Brechungsexponenten wahrgenommen werden. Bei den Ölemulsionen wurde nur eine Vergrösserung der Deviation um eine halbe Spaltbreite wahrgenommen. Da jedoch beim Suspendiren von Öl in Sodalösung ein complicirter chemischer Process eintritt, so ist auch die Beziehung des Brechungsexponenten der Emulsion auf den der Sodalösung nicht statthaft.

Die Resultate der Messungen sind folgende:

I. Harzemulsionen.

Es waren gelöst in 100 *g* Alkohol:

Schellack ..... 8·90 *g*
Mastix ..... 10·01 *g*
Guajac ..... 12·83 *g*

Von diesen Lösungen wurden 20 *g* in 100 *g* destillirtes Wasser eingetragen. Ferner wurde der Alkoholgehalt der Emulsion berechnet, und Wasser mit demselben Alkoholgehalte als zur Emulsion gehörige Flüssigkeit hergestellt. Die Brechungsexponenten dieser Flüssigkeiten waren beinahe gleich, und zwar:

n für Na = 1·3365
„ Li = 1·3341

Die Brechungsexponenten der Emulsionen waren:

n für	Na	Li
Mastix	1·3454	1·3341
Guajac	1·3429	1·3401
Schellack	1·3461	1·3410

II. Schwefelsäure-Emulsionen.

Es wurden ungefähr 9 cm^2 Filtrirpapier in 100 cm^3 H_2SO_4 durch eine halbe Stunde gekocht und die Emulsion unter dem Mikroskope geprüft, ergab durchschnittlich 6—8 μ als Durch-

messer der Partikel. (Die Partikeln waren vollkommen kugelförmig und intensiv schwarz gefärbt.)

Der Brechungsexponent der verwendeten Schwefelsäure war:

n für	Na	Li
	1·4317	1·4310

Für die Emulsion wurde gefunden:

n für	Na	Li
	1·4320	1·4313

Dieselbe Emulsion wurde wieder etwa eine halbe Stunde gekocht und ergab dann unter dem Mikroskope einen Durchmesser der Partikelchen von circa 2 μ. In einem anderen Gefässe wurde gleichzeitig auch die Schwefelsäure mitgekocht.

Die Messung ergab für die Schwefelsäure:

n für	Na	Li
	1·4318	1·4311

Für die Emulsion:

für n	Na	Li
	1·4328	1·4320.

Studien zur chemischen Theorie des galvanischen Elementes

von

Franz Exner,
c. M. k. Akad.

und

J. Tuma.

Aus dem physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien.

(Mit 15 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Einleitung.

Wir verdanken Sir W. Thomson die Einführung der Methode der Tropfelektroden, durch welche wir in den Stand gesetzt sind Potentiale im Innern von Isolatoren zu bestimmen; es ist bekannt, dass erst durch diese Methode grosse Erscheinungsgebiete, wie z. B. das der atmosphärischen Elektricität, einer rationellen Forschung zugänglich gemacht wurden, sowie auch dass man als Tropfelektroden verschiedene Anordnungen, wie Wasser-, Quecksilber-, Schwefelsäure-Collectoren, Flammen, Lunten etc. verwenden kann, kurz jeden Leiter, von welchem sich continuirlich kleine Partikelchen ablösen. Die Geschwindigkeit, mit welcher ein solcher Sammelapparat das Potential das an seinem Zerstäubungspunkte herrscht, annimmt, hängt natürlich von der Capacität des mit ihm verbundenen Elektrometers, von der Menge der sich ablösenden Partikel und von den Verlusten in der Leitung ab. Flammen wirken sehr rasch, Wasser- oder Quecksilber-Collectoren langsamer und Lunten meist ungenügend. Die folgenden Versuche sollen davon ein Bild geben.

Ein isolirter Kupfercylinder von 50 *cm* Höhe und 20 *cm* Durchmesser wurde durch eine Batterie auf das Potential von 160 Volt geladen; eine Kerzenflamme im Centrum des Cylinders diente als Collector und lud das Elektrometer in 20 Secunden bis zum vollen Werth von 160 Volt. Wurde zwischen die Flamme und das Elektrometer ein blanker Verbindungsdraht von 30 *m* Länge eingeschaltet, so wurde der volle Werth erst nach 1 Minute 20 Secunden erreicht. In gleicher Weise wirkte eine kleine Alkoholflamme.

Ein Wassercollector an Stelle der Flamme gab zwar ohne langem Verbindungsdraht auch den vollen Werth, lud aber bei Einschaltung des letzteren das Elektrometer nur mehr bis 125 V. Es ging also hier das Nachladen durch den Collector schon zu langsam vor sich, um die Isolationsverluste zu decken.

Noch schlechter wirkte eine gewöhnliche Lunte, die bei directer Verbindung mit dem Elektrometer nur 50 Volt., und künstlich angeblasen 70—100 Volt. gab. Es können also bei kurzer Leitung sowohl Flammen als Flüssigkeitscollectoren verwendet werden, bei längeren Leitungen sind aber nur Flammen verlässlich.

So lange es sich um die Messung sehr hoher Potentiale handelt, fällt ein Fehler, der den Tropfelektroden anhaftet, nicht ins Gewicht, wird aber von Bedeutung, sobald die zu messenden Werthe auf die Grössenordnung eines Daniell herabsinken; es kann nämlich vorkommen, dass die Tropfelektrode selbst der Sitz einer elektromotorischen Kraft ist, wie dies z. B. bei allen Flammen in Folge des Verbrennungsprocesses der Fall ist und dann summirt sich diese elektromotorische Kraft zu der zu messenden. So hat schon W. Thomson darauf hingewiesen, dass man mittelst einer Flamme zwar die Differenz der Potentiale im Innern eines Zink- und Kupfercylinders messen kann, nicht aber deren absolute Werthe, weil die Flamme selbst elektromotorisch wirkt; dasselbe werden wir bei einer jeden anderen Tropfelektrode auch erwarten müssen, wenn dieselbe so construirt ist, dass sie, z. B. durch chemischen Angriff, elektromotorisch wirkt.

Nun sind in letzter Zeit zahlreiche Messungen mit derartig construirten Tropfelektroden ausgeführt worden, zuerst von

Ostwald[1] und nach dessen Beispiel von Moser[2] und Miesler[3]; es wurden dabei Quecksilbertropfelektroden verwendet, welche direct in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchten und dabei die durch die Reaction der letzteren auf das Quecksilber entstehende Potentialdifferenz infolge irrthümlicher Anwendung eines von Helmholtz ausgesprochenen Satzes vernachlässigt. Es wird aus dem Folgenden hervorgehen, dass dadurch nicht nur die absoluten Werthe um beinahe 1 Daniell falsch bestimmt wurden, sondern dass in vielen Fällen, wie z. B. bei der Messung der galvanischen Elemente durch Miesler, selbst die Richtung der elektromotorischen Kräfte im entgegengesetzten Sinne erscheint. Letzteres gilt auch für zahlreiche Messungen Ostwald's, betreffend die Potentialdifferenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Da Moser und auch Miesler nicht elektrometrisch, sondern galvanometrisch, durch Compensation gemessen haben, so tritt hier noch der weitere Fehler der galvanischen Polarisation der Tropfelektroden in den Flüssigkeiten hinzu, der, wie weiter unten folgt, gleichfalls eine beträchtliche Grösse (—0·8 bis +1·2 Dan.) erreichen kann.

Wir wollen im Folgenden zunächst den Nachweis liefern, dass die von Ostwald vorgeschlagene Verwendungsart der Tropfelektroden aus zwei Gründen nicht statthaft ist: erstens wegen des chemischen Angriffes des Quecksilbers in der Flüssigkeit und zweitens wegen der eventuellen Polarisation. Im weiteren soll dann eine einwurfsfreie Methode zur Bestimmung von Potentialdifferenzen mittelst Tropfelektroden angegeben und auf die einzelnen Theile der galvanischen Elemente und Voltameter angewendet werden. Zum Schluss folgt noch eine Bestimmung der Potentiale der zur Erde abgeleiteten Metalle.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. I. (1887).

[2] Anzeiger d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. (1887).

[3] Sitzber. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. XCVI, S. 983 u. 1321.

I. Abschnitt.

Über Quecksilber-Tropfelektroden.

1. Chemischer Angriff derselben in Flüssigkeiten.

Gestützt auf den von H. v. Helmholtz [1] aufgestellten Satz, dass „wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können," glaubt Ostwald, vermittelst solcher Spitzen Flüssigkeiten mit dem Elektrometer ohne Potentialsprung verbinden zu können. Dabei beruft er sich auf einen von König [2] angestellten Versuch, aus welchem sich ergeben soll, dass eine annähernd vollständige Entladung des Quecksilbers und des damit verbundenen Elektrometers durch eine Tropfelektrode möglich sei, so dass dasselbe das Potential der Flüssigkeit angibt.

Dieser Versuch besteht im Wesentlichen darin, dass ein unter verdünnter Schwefelsäure befindlicher und mit dieser durch eine Tropfelektrode verbundener Quecksilbertropfen beobachtet wird. Es zeigt sich da, dass, wenn man dem Tropfen noch ein positives oder negatives Potential mittheilt, in beiden Fällen dessen Oberflächenspannung abnimmt.

Es ist also ein Maximum der Spannung eingetreten, und weil nach einem von H. v. Helmholtz bewiesenen Satze eine Quecksilberoberfläche, die mit einem Elektrolyten in Berührung ist, dann den höchsten Werth der Oberflächenspannung annimmt, wenn der Potentialunterschied zwischen beiden Null ist, folgert man, dass jetzt der Tropfen durch die Elektrode auf das Potential der Schwefelsäure gebracht sei. Es soll hier nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass durch nichts die Umkehrbarkeit des letztgenannten Satzes bewiesen ist und dass daher aus dem von König angestellten Versuch auch nicht jene Folgerung gezogen werden darf.

---

[1] Ges. Abh. II.

[2] Wied. Ann. Bd. XVI, S. 1.

Dieses zu bekräftigen, erinnern wir daran, dass schon Quincke [1] gezeigt hat, dass, wenn man Quecksilber aus einer Spitze ausfliessen lässt und das abtropfende Quecksilber mit dem abgetropften durch ein Galvanometer schliesst, ein dauernder Strom im Sinne der fallenden Tropfen fliesst, und Quincke erklärt denselben als identisch mit jenem, den man beim ungleichzeitigen Eintauchen von Elektroden in eine Flüssigkeit, die dieselben chemisch angreift, erhält. Diesen Strom hat auch Ostwald beobachtet. Er glaubt aber, dass die fallenden Tropfen ihre durch Berührung mit der Flüssigkeit erhaltene Ladung an das abgetropfte Quecksilber abgeben und dadurch dessen Potential verändern und zwar so, dass ein Strom vom abgetropften zum tropfenden Quecksilber, welches nach seiner Meinung das Potential der Flüssigkeit hat, fliesst. Ist es nun schon von vornherein unwahrscheinlich, dass durch die statischen Ladungen der einzelnen Tropfen, selbst bei ihrer grossen Zahl, ein Strom gleich jenem eines Elementes zu Stande kommt, so kann man sich überdies noch experimentell von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung überzeugen.

Wir beobachteten den erwähnten Strom an einer nach Ostwald's Angabe angefertigten Elektrode. Zuerst liessen wir sie in verdünnter Salzsäure fliessen und schlossen das abgetropfte Quecksilber mit der Elektrode durch ein Galvanometer. Dieses gab einen constanten Ausschlag von 5000 Skalentheilen. Nun wurde die Elektrode aus der Flüssigkeit gehoben und mit einem aus Papier verfertigten, in derselben Salzsäure getränkten und mit dieser durch eine feuchte Schnur leitend verbundenem Cylinder umgeben. Im Innern dieses Cylinders musste nun ein Potential herrschen, welches von dem der Salzsäure nicht verschieden sein konnte und es musste daher eben so viel Elektricität inducirt werden, als wenn die Elektrode in der Flüssigkeit selbst getropft hätte. Es hätte also derselbe Ausschlag erfolgen sollen, allein es war auch nicht ein Skalentheil zu bemerken.

Die Constanz des Stromes, wenn sich die Tropfelektrode in der Flüssigkeit selbst befindet, beweist übrigens zur Genüge das

---

[1] Poggd. Ann. Bd. CLIII, S. 161.

Vorhandensein einer Potentialdifferenz entweder an der Trennungsfläche von Flüssigkeit und ruhendem oder fliessendem Quecksilber oder an beiden. Es wird sich zeigen, dass im Allgemeinen letzteres der Fall ist, nur ist der Potentialsprung am fliessenden Quecksilber ungleich grösser als am ruhenden, übrigens aber im gleichen Sinne, d. h. die Flüssigkeit ist stets positiv gegen das Quecksilber. Ruhen beide Quecksilberelektroden oder fliessen beide, so ist kein oder nur ein minimaler Strom zu beobachten, weil dann die Potentialdifferenzen beiderseits gleich und entgegengesetzt sind. Unserer Ansicht nach, die im Folgenden noch begründet werden soll, erklärt sich dieses Verhalten sehr natürlich aus dem chemischen Angriff, den das Quecksilber in der Säure erleidet und welcher letztere positiv gegen ersteres macht. Dieser Angriff ist um so stärker, je reiner die Quecksilberoberfläche ist, daher bei der Tropfelektrode bedeutend, bei der ruhenden aber, die durch die gebildete Oxydschichte geschützt ist, nur schwach. In diesem Sinne verläuft auch der Strom, indem die Tropfelektrode das Zink im gewöhnlichen Elemente vertritt.

Beim König'schen Versuch hat man demnach einfach ein galvanisches Element: reines Quecksilber, Säure, oxydirtes Quecksilber, und dem, nicht aber einer allgemeinen Gleichheit der Potentiale, entspricht auch der beobachtete constante Strom.

Dieser Strom, der also eine Folge des chemischen Angriffes der Tropfelektrode ist, führt nach unserer Ansicht bei der König'schen Versuchsanordnung eine Convection des Wasserstoffes nach dem ruhenden Quecksilber herbei, wodurch dieses desoxydirt wird und seine Oberflächenspannung steigt.

Dies geht so weit, bis der Tropfen denselben Grad der Reinheit erlangt hat wie das fast noch unoxydirt abtropfende Quecksilber, wo dann der Strom ganz aufhören müsste. In Wirklichkeit wird dieser Punkt niemals erreicht, weil die Oberfläche des ruhenden gegen die des tropfenden Quecksilbers viel zu gross ist; aber würde er auch erreicht, so wäre darum noch nicht das Quecksilber auf dem Potential der Flüssigkeit, es wären nur die Potentialdifferenzen beiderseits gleich und entgegengesetzt. Ihr absoluter Werth aber würde, wie aus den späteren Messungen hervorgeht, 0·8—0·9 Daniell betragen.

Theilt man dem durch den Eigenstrom desoxydirten Quecksilbertropfen in König's Versuch noch ein positives Potential mit, so heisst das so viel, als man polarisirt ihn mit Sauerstoff, wodurch seine Oberflächenspannung wieder abnimmt; theilt man ihm aber ein negatives Potential mit, so scheidet sich an ihm Wasserstoff aus und der Effekt ist thatsächlich derselbe, offenbar in Folge einer durch den Wasserstoff bedingten Veränderung der Oberfläche.

Dass eine Tropfelektrode in einer Flüssigkeit einen chemischen Angriff erleidet, dagegen verstösst auch gar nicht die anfangs citirte Ansicht von H. v. Helmholtz. Er spricht von einer „schnell" abtropfenden Quecksilbermasse, d. h. dieselbe muss in einzelnen Tropfen so rasch abgehen, dass sich jeder Tropfen schon ablöst, ehe sich die Doppelschichte so weit ausgebildet hat, dass etwas von der Ladung an das übrige Quecksilber übergegangen ist. Die Herstellung einer solchen Elektrode ist aber in der Praxis nicht ausführbar, und zwar erstens, weil ein so rasches Abtropfen auch nicht angenähert erreicht werden kann, zweitens weil das Quecksilber immer in einem geschlossenen Strahl aus der Spitze austritt, wenn derselbe auch so kurz ist, dass er mit freiem Auge nicht wahrgenommen werden kann; drittens endlich ist es absolut nicht zu vermeiden, dass sich die Flüssigkeit in Folge der capillaren Wirkung zwischen das Glas und das Quecksilber der Elektrode hineinzieht, wodurch das Tropfen natürlich ganz illusorisch wird.

Ostwald ist der Ansicht, dass die Tropfelektrode wenigstens angenähert das Potential der Flüssigkeit annimmt und glaubt das Fehlende durch eine Correctur ergänzen zu können. Zu diesem Zwecke muss ihm aber wenigstens die Differenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit bekannt sein. Nun wurden von Bichat und Blondlot Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten untereinander und Quecksilber und Flüssigkeiten nach zweierlei Methoden bestimmt. Die erste Methode kommt vorläufig hier nicht in Betracht, doch werden wir im II. Abschnitte darauf zurückkommen. Die zweite Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man aus der Flüssigkeit und dem Quecksilber ein Capillarelektrometer construirt und das Potential aufsucht, welches dem Meniscus mitgetheilt werden muss, damit ein

Maximum der Oberflächenspannung desselben eintrete. Es wird dann wieder nach dem zweiten oben genannten Satze von H. v. Helmholtz geschlossen, dass nunmehr das Quecksilber auf dem Potential der Flüssigkeit sei, was, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht statthaft ist.

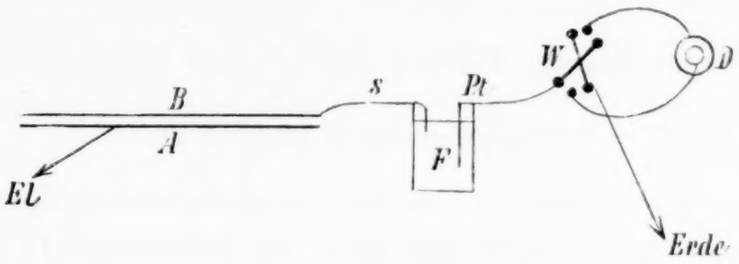
Nehmen wir z. B. an, wir hätten ein Capillarelektrometer mit Salzsäure gefüllt und das Quecksilber im Becher zur Erde abgeleitet, so werden jetzt dieses sowohl als auch der Meniscus in gleicher Weise von der Salzsäure angegriffen und oxydirt. Theilen wir nun dem Meniscus ein negatives Potential mit, so tritt eine Convection des Wasserstoffes nach demselben ein, dieser desoxydirt den Meniscus und dessen Oberflächenspannung steigt. Gleichzeitig mit dem Anwachsen der Reinheit des Meniscus steigt aber auch dessen Potentialdifferenz mit der Flüssigkeit, weil dieselbe für reines Quecksilber offenbar grösser ist als für oxydirtes, es tritt also gerade das Gegentheil von dem ein, was man erreichen will. Durch das dem Meniscus mitgetheilte Potential entsteht also ein Strom, der gleichzeitig aber durch das Element, welches sich bildet, nämlich „oxydirtes Quecksilber, Salzsäure, reines Quecksilber“ compensirt wird; steigt das dem Meniscus mitgetheilte Potential, so wird schliesslich die Quecksilberoberfläche vollkommen rein sein und das Maximum der Spannung erreichen. Bei noch weiterem Anwachsen wird sich am Meniscus Wasserstoff abscheiden, der nicht mehr zur Desoxydation verwendet wird und die Oberflächenspannug wieder herabdrückt. Man sieht daraus, dass dasjenige Potential, welches man dem Meniscus mittheilen muss, damit dessen Oberflächenspannung ein Maximum werde, nichts anderes ist als jenes, welches der elektromotorischen Kraft eines Elementes „oxydirtes Quecksilber, Salzsäure, reines Quecksilber“ entgegengesetzt gleich ist.

Um die Stärke des Angriffes, welchen eine Tropfelektrode in verschiedenen Flüssigkeiten erleidet, direct am Elektrometer messen zu können, wurden folgende Vorversuche angestellt.

Um zunächst nachzuweisen, dass Platin mit Wasser, Schwefelsäure und Kupfervitriol, mit welchen Substanzen später experimentirt werden sollte, keine Potentialdifferenz gibt, wurde folgende Anordnung getroffen:

Es wurde ein Condensator hergestellt (Fig. 1), bestehend aus einer Kohlenplatte *A*, welche dauernd mit einem Quadranten-

Fig. 1.



elektrometer *El* verbunden war und einer Glasplatte *B*, die auf ihrer unteren Seite mit feuchtem Filtrirpapier belegt, isolirt mit Hilfe eines Trägers in einer beliebigen constanten Entfernung von *A* erhalten und abgehoben werden konnte. Das Filtrirpapier wurde mit derselben Flüssigkeit *F*, deren Potential bestimmt werden sollte, befeuchtet und mit dieser durch eine feuchte Schnur *s* verbunden.

In die Flüssigkeit *F* tauchte das Platin, welches mittelst der Wippe *W* entweder mit + oder — einem Daniell *D* geladen oder mit der Erdleitung verbunden werden konnte. Es wurden nun die ersten Ausschläge beobachtet, welche das Elektrometer gab, wenn die Platte *B* abgehoben wurde.

Nun wollen wir uns zunächst die Frage vorlegen, welche Bedeutung diesem Ausschlage zukommt. Bezeichnen wir mit *C* das Potential der Kohlenplatte *A*, mit *F* dasjenige der Flüssigkeit, mit *Pt* das des Platin und mit *E* jenes der Erde, so folgt, wenn die einzelnen Potentialdifferenzen summirt und dem Ausschlage α gleichgesetzt werden, entsprechend den Grundsätzen der Contacttheorie:

$$\alpha = E \mid Pt + Pt \mid F + C \mid E = C \mid Pt + Pt \mid F,$$

wenn das *Pt* direct zur Erde abgeleitet wird.

Wird zwischen das *Pt* und die Erde noch + oder — 1 Dan. geschaltet, so erhält man:

$$\alpha_1 = C|Pt + Pt|F + D$$
$$\alpha_2 = C|Pt + Pt|F - D,$$

wenn mit $\pm D$ die elektromotorische Kraft des Daniell bezeichnet wird.

Daraus lässt sich berechnen:

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = C|Pt + Pt|F \text{ und } \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} = D.$$

Es gibt also die Formel $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}$ den Werth der Differenz $C|Pt + Pt|F$ in Bruchtheilen eines Daniell an.

Um den Anforderungen der Contacttheorie vollkommen gerecht zu werden, wurde nun auch die Differenz $C|Pt$ bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Glasplatte B durch ein Platinblech ersetzt und dieses, sowie früher durch die Wippe W entweder auf das Potential Null gebracht oder mit $\pm 1D$ geladen. Bezeichnen wir die Ausschläge, welche wir erhielten, wenn + oder — ein Daniell mit dem Pt verbunden wurde, mit β_1 und β_2, so folgt:

$$\beta_1 = E|Pt + C|E + D = C|Pt + D$$
$$\beta_2 = E|Pt + C|E - D = C|Pt - D,$$

woraus

$$\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} = C|Pt \text{ und } \frac{\beta_1 - \beta_2}{2} = D,$$

also $\frac{\beta_1 + \beta_2}{\beta_1 - \beta_2} = C|Pl$ in Daniell ausgedrückt berechnet wird.

Auf diese Weise bestimmten wir die Contactkraft $C|Pt$ zu 0·0016 D, eine Grösse, welche ihrer Geringfügigkeit halber als Beobachtungsfehler anzusehen ist. Es ist also der frühere Ausdruck $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_1}$ einfach gleich der Potentialdifferenz $Pt|F$ zu setzen.

Es sei noch bemerkt, dass die ersten Ausschläge des Elektrometers bis zu zwei Daniell dem Potential genau proportional waren, und nun mögen die Resultate unserer Messungen der Potentialdifferenzen $Pt|H_2O$, $Pt|H_2SO_4$ und $Pt|CuSO_4$ folgen.

F	Zahl der Ablesungen	Mittelwerthe von		$\frac{\alpha_1+\alpha_2}{\alpha_1-\alpha_2} = Pt \mid F$
		α_1	α_2	
H_2O	10	+53·6	−53·5	+0·001 Daniell
H_2SO_4	3	42·33	−43·17	−0·01 „
$CuSO_4$	4	49·7	−49·5	+0·002 „

Da ein Beobachtungsfehler von 1% bei diesen Messungen leicht möglich ist, können wir wohl diese Potentialdifferenzen gleich Null setzen und annehmen, dass man mittelst reinem Platin diese Flüssigkeiten ohne Potentialänderung ableiten könne. Man sieht, dass man auf diese Art auch Potentialdifferenzen anderer Metalle mit Flüssigkeiten bestimmen könnte. Wir werden aber im II. Abschnitte eine andere einfachere Methode angeben. Nichtsdestoweniger haben wir nach dieser Methode wiederholt Controlversuche angestellt, und wir werden an passender Stelle darauf zurückkommen.

Diese Eigenthümlichkeit des reinen *Pt*, dass es mit H_2O, H_2SO_4, $CuSO_4$ keine Potentialdifferenz gibt, benützten wir, um den chemischen Angriff einer Tropfelektrode direct am Elektrometer zu messen. In ein Gefäss, welches mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt war, tauchten eine Pt- und zwei Tropfelektroden, welche wir mit Hg_a und Hg_b bezeichnen wollen. War das Platin abgeleitet und eine der Tropfelektroden an das Elektrometer geschaltet, so gab der Ausschlag die Potentialdifferenz zwischen der Pt- und der betreffenden Tropfelektrode an. Wurde eine der Tropfelektroden abgeleitet, die andere mit dem Elektrometer verbunden, so waren weitere drei Combinationen möglich: entweder es tropft keine oder es tropft nur eine oder es tropfen beide Elektroden. Im ersten der drei Fälle erhielt man die Differenz zwischen zwei ruhenden Quecksilbermassen, die unter dem chemischen Angriffe durch eine Flüssigkeit stehen, im zweiten die Beziehung zwischen einer unter einem Elektrolyten ruhenden und einer sich schnell erneuernden Quecksilberoberfläche.

Da es für uns nicht von Bedeutung war besonders genaue Messungen anzustellen, haben wir in der Regel Quecksilber ver-

wendet, wie es sich eben im Laboratorium vorfand und nur anhangsweise wurden noch einige Messungen mit eigens zu diesem Zwecke vorbereitetem und bis zum Augenblicke der Beobachtung unter einer Stickstoffatmosphäre gehaltenem Quecksilber, nach Art der Quincke'schen Versuche ausgeführt. Die diesen zuletzt erwähnten Messungen entstammenden Werthe sind in nachfolgender Tabelle mit * bezeichnet.

Abgeleitet		Differenz in Daniell	
zur Erde	zum Elektrometer		
Pt	Hg_a tropft	—0·50	$H_2SO_4+H_2O$ (2:25)
Pt	Hg_b „	—0·52	
Hg_a tropft nicht	Hg_b „	—0·34	
Hg_b „ „	Hg_a „	—0·48	
Hg_a tropft	Hg_b tropft	0	
Hg_a tropft nicht	Hg_b tropft nicht	0	
* ruhendes Hg	* Hg tropft rasch	—*0·67	
* ruhendes Hg	* Hg fliesst geschlossen	—*0·65	
* *Pt*	* ruhendes Hg	—*0·17	
Pt	Hg_a tropft	—0·22	$CuSO_4$
Hg_a tropft nicht	Hg_b „	—0·1	
Hg_b tropft nicht	Hg_a „	—0·1	
* ruhendes Hg	* Hg tropft rasch	—*0·22	
* ruhendes Hg	* Hg tropft geschlossen	—*0·23	
Pt	Hg_a tropft	—0·3	H_2O
Pt	Hg_a tropft nicht.	—0·06	
Hg_b tropft nicht.	Hg_a tropft.	—0·24	

Aus dieser Tabelle und namentlich aus den mit * bezeichneten Werthen für die Potentialdifferenz zwischen ruhendem und tropfendem Quecksilber in H_2SO_4, dann zwischen ruhendem Quecksilber und H_2SO_4 sieht man deutlich, welches die wirklichen Vorgänge sind, die sich beim Gebrauche Ostwald'scher Tropfelektroden einstellen.

Ruhendes Quecksilber ladet sich gegen H_2SO_4 mit —1·17 Daniell oder umgekehrt H_2SO_4 gegen ruhendes Quecksilber mit + 0·17 Daniell. Diese geringe Potentialdifferenz hat ihren Grund

darin, dass sich die Oberfläche des Quecksilbers oxydirt und dieses vor einem weiteren chemischen Angriffe schützt. Anders ist es, wenn die Oberfläche fortwährend rein erhalten wird, wie dieses bei einer fliessenden Elektrode der Fall ist. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigt dann die Potentialdifferenz des Quecksilbers mit der Schwefelsäure, und zwar in unserem Falle auf 0·84, wie sich aus der Summe der Werthe 0·67 und 0·17 in obiger Tabelle ergibt, wobei sich das Quecksilber negativ ladet. Je rascher das Quecksilber ausfliesst, desto schneller wird die Oberfläche erneuert und desto grösser wird die Differenz mit der Schwefelsäure.

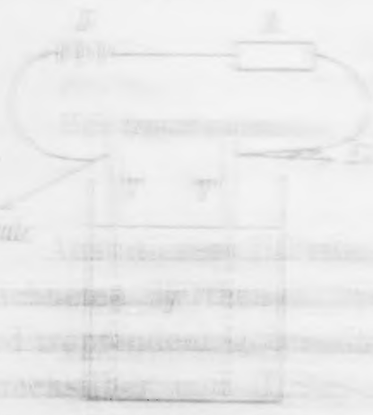
Wir kommen sonach zu dem Schlusse, dass eine Tropfelektrode in verdünnter Schwefelsäure gegen letztere ein Potential von circa —0·84 D. hat, dass aber keineswegs zwischen beiden Körpern Gleichheit der Potentiale besteht. Bichat und Blondlot[1] haben für die Differenz Quecksilber/Schwefelsäure den übereinstimmenden Werth 0·842 erhalten. Sie vermuthen den Sitz dieser Differenz (im Capillarelektrometer) aber irrthümlicher Weise an der Grenze von ruhendem Hg und H_2SO_4, während er sich an dem durch den Compensationsstrom desoxydirten Capillarmeniscus befindet, d. h. an der reinen Quecksilberelektrode. Gleicherweise findet er sich bei Anwendung Ostwald'scher Tropfelektroden an der Grenze von Flüssigkeit und tropfendem Hg, d. h. wieder an der reinen Elektrode.

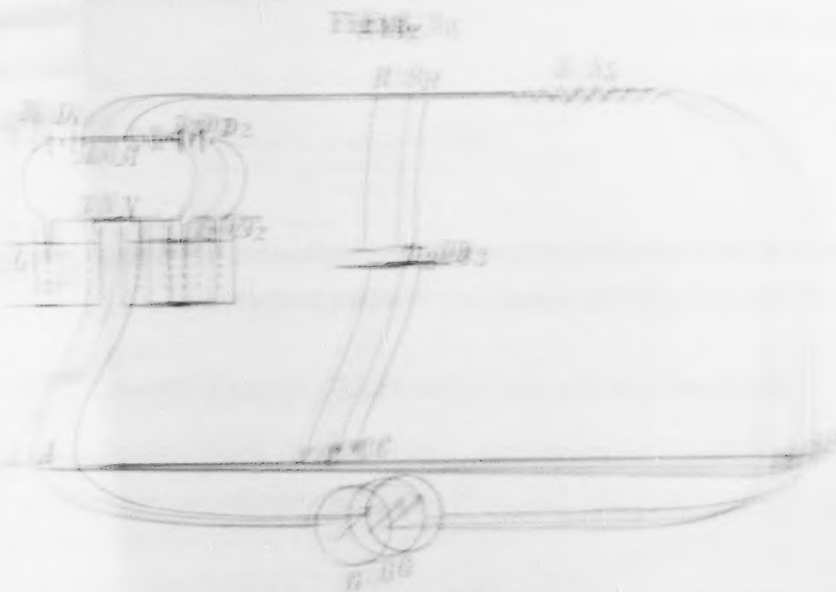
Man sieht daraus, dass bei Anwendung Ostwald'scher Elektroden die Fehler durch Vernachlässigung dieses Potentialsprunges circa 0·8 D. betragen, und so gross sind in der That die Differenzen zwischen den von Ostwald und den von uns gefundenen Werthen, wie aus den späteren Tabellen hervorgehen wird.

Wendet man, wie Moser und Miesler, die galvanometrische Methode an, so verringert sich diese Differenz etwas und zwar durch das Hinzukommen eines zweiten Fehlers — der galvanischen Polarisation — die den Effect des ersten zum Theile annullirt.

---

[1] Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie, II. (1888).





Es mag hier auch bemerkt werden, dass die Versuche von Krouckholl[1], wonach ein Kupferdraht in verdünnter Säure sich plötzlich negativ ladet wenn er gedehnt wird, durchaus nichts mit der Streckung von Doppelschichten zu thun hat; der Versuch erklärt sich einfach dadurch, dass die oxydirte Oberfläche des Drahtes durch die Dehnung zerreisst und so momentan reine Stücke der Kupferoberfläche mit der Säure in Berührung kommen, wodurch sie — wie alle Metalle durch den chemischen Angriff — negativ elektrisch werden.

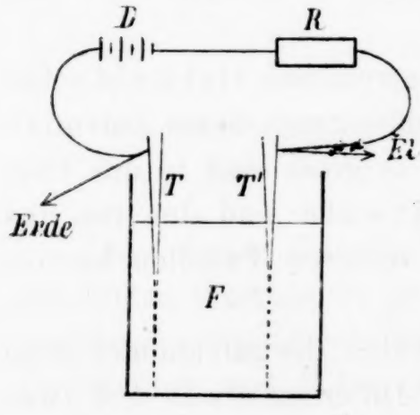
2. Polarisirbarkeit Ostwald'scher Tropfelektroden.

In dem bisher Mitgetheilten behandelten wir nur den chemischen Angriff, den die nach Ostwald's Angabe construirten Tropfelektroden in Flüssigkeiten erleiden, als Fehlerquelle der Messungen, welche mit ihrer Hilfe angestellt werden. Ausser dieser tritt aber noch eine andere auf, welche bei allen mit diesen Elektroden angestellten galvanometrischen Messungen ins Gewicht fällt, nämlich deren Polarisirbarkeit.

I. Versuch.

Um die Gesammtgrösse der Sauerstoff- und Wasserstoffpolarisation zweier in ein und dasselbe mit $H_2SO_4 + H_2O$ (spec. Gewicht 1·05), gefülltes Gefäss tauchender Tropfelektroden zu ermitteln, wurde folgende Anordnung getroffen:

Fig. 2.



Zwei Tropfelektroden T und T' tauchten in die betreffende Flüssigkeit F (Fig. 2) und wurden durch eine galvanische Batterie und einen Widerstandskasten geschlosssen.

Die eine der Elektroden wurde zur Erde abgeleitet, die andere mit dem Elektrometer verbunden.

Bedeutet nun

α den am Elektrometer abgelesenen Ausschlag,
E die elektromotorische Kraft der Batterie D,
x den Widerstand im Rheostaten R,

[1] C. R. Bd. 104. S. 1436 (1837).

w den Widerstand der Batterie,
W den Widerstand der Elektroden,
P die Grösse der Polarisation,
so gilt die Formel

$$\alpha = E\frac{W}{W+w+x} + P\frac{w+x}{W+w+x},$$

woraus sich

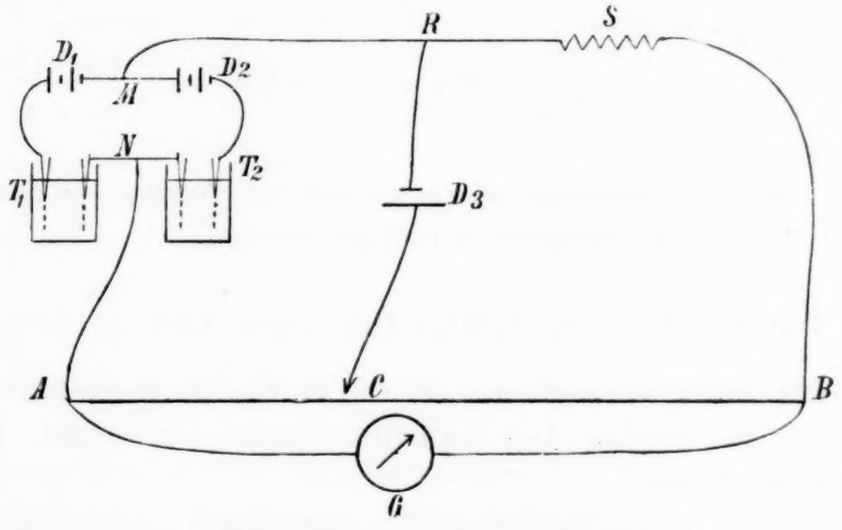
$$P = \frac{\alpha(W+w+x)-EW}{w+x}$$

berechnen lässt.

Man sieht aus dieser Formel, dass, wenn der Widerstand im Rheostaten sehr gross wird gegen den Widerstand der Batterie w und jenen der Elektroden W, P sich immer mehr dem Werthe von α nähert.

Um diese Formel anwenden zu können, mussten wir den Widerstand der Elektroden annähernd zu bestimmen suchen. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der von v. Lang[1] für die Bestimmung des Widerstandes im galvanischen Lichtbogen angegebenen und auch in diesem Falle verwendbaren Methode.

Fig. 3.



Es wurden zwei Paare von Tropfelektroden T_1 und T (Fig. 3) mit zwei Paaren hintereinander geschalteter Daniell-Elemente D_1 und D_2 geschlossen. Zwischen den beiden Elementen- und Tropfelektrodenpaaren existiren dann Punkte M und N,

[1] Sitzber. d. Wr. Akad. Bd. XCI, S. 844 (1885).

welche gleiches Potential haben, vorausgesetzt, dass der Widerstand der Elektrodenpaare nicht so verschieden ist, dass der Punkt N in eines derselben hineinfällt.

Wir nahmen an, dass die Elektroden annähernd gleiche Widerstände besitzen. Wir konnten also durch zwei solche Punkte M und N das ganze System in eine Wheatston'sche Brücke $RACB$ schliessen und mittelst des Stromes eines Daniells D_3 und des Vergleichswiderstandes S den Widerstand desselben bestimmen. In der Figur bedeuten AB den Brückendraht und G das Galvanometer.

Ist der auf diese Weise bestimmte Widerstand des untersuchten Systems $= y$, w der Widerstand eines Paares von Elementen und W jener eines Elektrodenpaares, so folgt:

$$\frac{1}{y} = \frac{2}{w+W},$$

woraus $W = 2y - w$ folgt.

Bei unserer Messung war $\frac{w}{2} = 0{\cdot}6$ S. E. und W für ein Paar stäubender Elektroden gleich 21 S. E., für geschlossen fliessende gleich 9·2 S. E.

Aus der Formel

$$P = \frac{\alpha(W+w+x) - EW}{w+x}$$

kann nun durch Substitution der gefundenen Werthe von w und W die Grösse der Polarisation berechnet werden.

Polarisation in $H_2SO_4 + H_2O$ (spec. Gew. $= 1{\cdot}05$).

Die Versuchsanordnung ist die in Fig. 2 dargestellte. Zur Polarisation wurden drei Daniell-Elemente verwendet. Es ist also in die Formel

$$P = \frac{\alpha(W+w+x) - EW}{w+x}$$

für E der der elektromotorischen Kraft dreier Daniell entsprechende Ausschlag zu setzen, welcher in unserem Falle 170 Skalentheile betrug.

Die Elektroden flossen geschlossen. Es ist also:

$$E = 170$$
$$W = 9{\cdot}2$$
$$w = 1{\cdot}8.$$

Die Beziehung zwischen α und x, sowie die berechneten Werthe für α, welche abzulesen wären wenn keine Polarisation vorhanden wäre, dann die nach der Formel bestimmten Werthe von P, sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

x	α beobachtet	P berechnet	P in D ausgedrückt	Berechnete Werthe von α für $P = 0$
0	151·5	56·94	1·004	142
5	141	94·7	1·67	97·75
10	133	104·2	1·84	74·5
20	125	106·0	1·87	50·45
40	118	106·6	1·88	30·66
60	113	104·5	1·84	22·0
80	110	103·2	1·82	17·2
100	108·5	102·95	1·815	14·0
120	108	103·5	1·825	11·94
150	107	103·2	1·82	9·7
200	105·5	102·6	1·81	7·4
250	103·5	99·47	1·75	6·0
300	102·5	100·44	1·77	5·0
400	101·5	99·9	1·76	3·8
1000	97	96·03	1·69	

Diese Werthe sind in beistehender Fig. 4 (siehe Seite 18) durch eine Curve versinnlicht. Darin bedeutet:

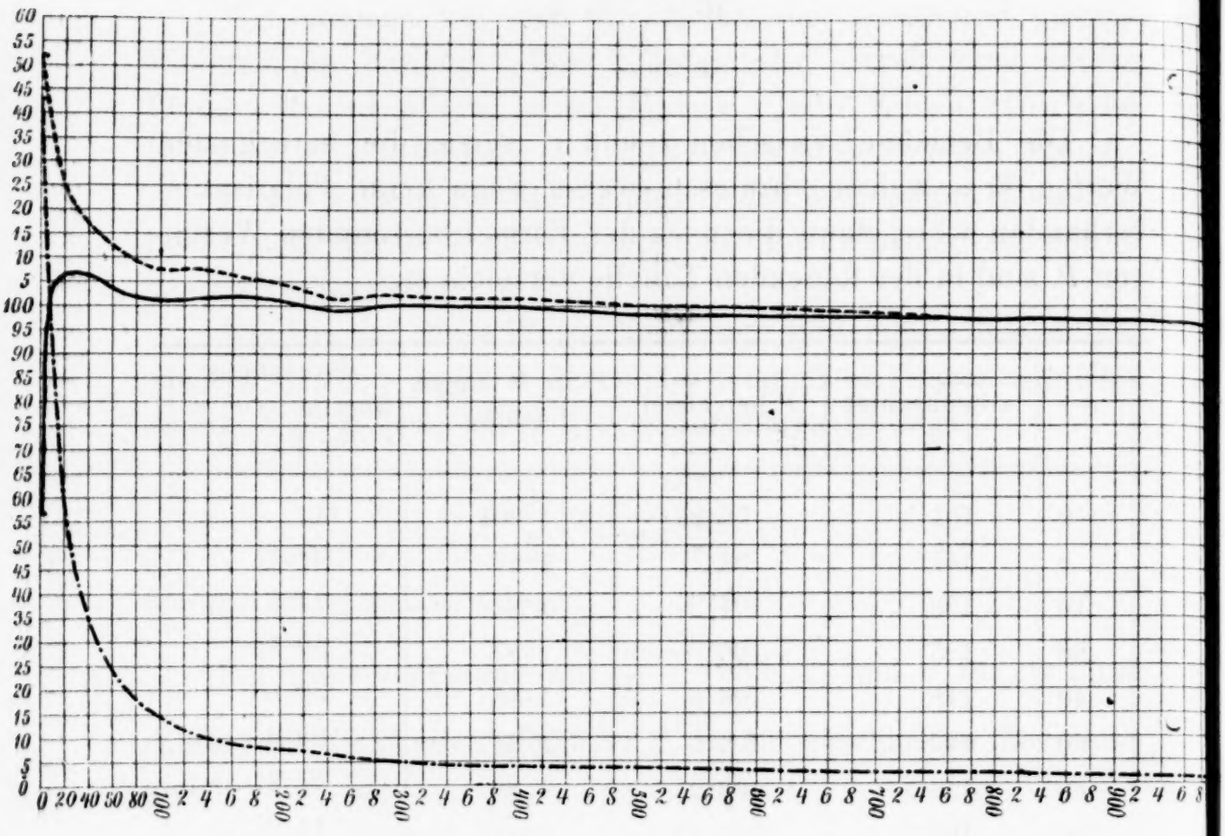
. . . . . den Verlauf der abgelesenen Ausschläge,

———— „ „ „ berechneten Werthe von P,

— . — . — . „ „ „ Werthe von α, wenn keine Polarisation vorhanden wäre.

Aus dieser Tabelle, und noch besser aus der Figur ist zu ersehen, dass Tropfelektroden, welche in einer Flüssigkeit

Fig. 4.



tropfen, nicht unpolarisirbar sind. Dass die ausgezogene Curve der berechneten Werthe von P anfangs stark ansteigt anstatt sogleich von einem höheren Punkte allmählig abzufallen, mag wohl seinen Grund in der ungenauen Bestimmbarkeit des Widerstandes der Elektroden haben, welcher sich natürlich bei jeder Veränderung des Ausfliessens des Quecksilbers ebenfalls einigermassen ändert und dessen Einfluss auf das Resultat bei geringem äusseren Widerstande bedeutend wird. Man sieht aus der Figur 4 auch, dass bei grösseren Widerständen, z. B. bei 700 S. E. der Ausschlag α des Elektrometers fast nur mehr von der Polarisation herrührt.

Nachdem wir gesehen haben, dass an geschlossen fliessenden Tropfelektroden eine starke Polarisation stattfindet, versuchten wir irgend eine Weise zu finden, um dieselbe zu beseitigen. Dass dies nicht gelungen ist, soll im Folgenden gezeigt werden. Wir begannen damit, die Ausflusspitzen so fein

zu machen, dass wenigstens mit freiem Auge ein geschlossener Quecksilberstrahl nicht wahrnehmbar war. Der Widerstand eines Paares solcher stäubender Elektroden wurde, wie schon erwähnt, mit 21 S. E. bestimmt. Im übrigen war die Anordnung die frühere wie sie in Fig. 2 zur Darstellung gebracht ist. Wir haben also hier:

$$E = 170$$
$$W = 21$$
$$w = 1{\cdot}8$$

und bringen wieder eine Tabelle, aus welcher die Beziehungen zwischen den Widerständen im Rheostaten, den beobachteten Elektrometerausschlägen α, den berechneten Werthen für die Polarisation P und dem Verlaufe von α für den Fall, dass $P = 0$ wäre, zu ersehen sind.

x	α beobachtet	P berechnet	P in Daniell ausgedrückt	Berechnete Werthe von α für $P = 0$
0	163	69·67	1·22	157·32
5	155	105·6	1·86	129·17
10	149	111·5	1·96	109·48
20	142	114·0	2·01	83·9
40	134	113·77	2·00	57·8
60	128	113	1·99	43·37
80	124	112·94	1·99	34·9
100	123	113	1·99	29·24
120	121	112·9	1·99	25·15
140	120	112·4	1·98	22·0
160	119·5	112·8	1·98	19·64
180	118·5	112·4	1·98	17·7
200	117·0	111·38	1·96	16·12
250	116	111·4	1·96	13·16
300	115·5	111·6	1·96	11·12
500	111·5	108·9	1·92	6·87
1000	107·5	106·5	1·88	3·51

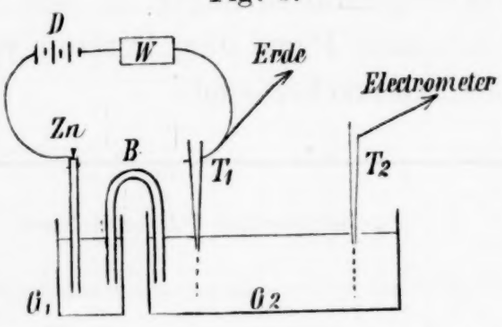
Vergleicht man die Werthe von P in dieser Tabelle mit jenen der vorigen, so sieht man auf den ersten Blick, dass die

jetzigen die grösseren sind, dass also bei fein stäubenden Elektroden die Polarisation grösser ist als an solchen, welche geschlossen fliessen und der Flüssigkeit eine grössere Oberfläche darbieten.

In den bisher angestellten Versuchen wurde die Gesammtwirkung der Polarisation an zwei in ein und dasselbe Gefäss tauchenden Quecksilbertropfelektroden gemessen. Es soll nun noch die Grösse der Sauerstoff- und Wasserstoffpolarisation bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Von den zwei Gefässen G_1 und G_2 (Figur 5) wurde das erste mit $ZnSO_4$, das zweite mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und beide durch einen capillaren, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Bügel B verbunden. In das Zinkvitriol in G_1 tauchte ein Zinkstab Zn, in die Schwefelsäure im Gefässe G_2 tauchten zwei Tropfelektroden T_1 und T_2. Der Zinkstab und die Elektrode T_1 wurden durch 3 Daniell D und einen Widerstandskasten W geschlossen, T_2 mit dem Elektrometer verbunden.

Fig. 5.



Wegen des grossen Widerstandes des Bügels war die ganze Füllung in G_2 auf annähernd gleichförmigem Potential. Wäre dies nicht der Fall gewesen, so hätte dieser Zustand durch Schaltung von Widerständen im Widerstandskasten W herbeigeführt werden können. T_1 und T_2, zwei besonders feine, nach Ostwald's Angaben construirte Elektroden zeigten sich, wenn man die Batterie D ausschaltete, vollkommen gleich. Es wurden nun die Elemente D so geschaltet, dass die Elektrode T_1 die Anode bildete, und es ergaben sich bei Schaltung von Widerständen von 0—300 S. E. constante Werthe für die Sauerstoff-Polarisation, nämlich $-0{\cdot}8$ Daniell. Die Constanz der Ausschläge bei der Schaltung der Widerstände zeigt, dass kein merklicher Theil des Stromgefälles mehr in das Gefäss G_2 fiel. In Folge der Oxydation des Quecksilbers der Elektrode T_1 hörte diese sogar zu tropfen auf. Es wurden nun die Daniell's um-

gekehrt, so dass T_1 Kathode wurde, und sofort fing die Elektrode wieder zu tropfen an, indem das Quecksilberoxyd reducirt wurde. Ohne Schaltung eines Widerstandes war die Wasserstoffpolarisation $+1 \cdot 2$ Daniel, bei 5000 S. E. Widerstand noch $+1 \cdot 12$ Daniell.

Es folgt somit als Resultat dieses Abschnittes, dass die Ostwald'schen Tropfelektroden in Folge des chemischen Angriffes, den sie in den Flüssigkeiten erleiden, mit diesen eine bedeutende Potentialdifferenz zeigen; bei verdünnter Schwefelsäure beläuft sich diese Potentialdifferenz auf $0 \cdot 84$ D. Auch sind die Tropfelektroden einer galvanischen Polarisation von $-0 \cdot 8$ bis $+1 \cdot 2$ D., je nach der Stromesrichtung, unterworfen.

Zum Schlusse sei noch einiges über das Verhältniss gesagt, in welchem Ostwald's Messungen der Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten zur Contacttheorie stehen. Wenn man ein Metall in eine Flüssigkeit taucht und diese durch eine Tropfelektrode zum Elektrometer ableitet, so bedeutet die Ablesung, die man dann macht, nach der Contacttheorie, abgesehen von dem chemischen Angriff auf das Quecksilber:

Erde | Metall + Metall | Flüssigkeit + Quecksilber | Erde =
= Quecksilber | Metall + Metall | Flüssigkeit.

Ostwald muss also die Potentialdifferenz Quecksilber | Metall gleich Null annehmen, wenn er glaubt, so die Differenz Metall | Flüssigkeit zu messen. Diese letztere Annahme werden wir im weiteren Verlaufe der Abhandlung auch machen. Aber es muss nochmals betont werden, dass Ostwald in Folge des chemischen Angriffes des Quecksilbers nicht die Grösse Metall | Flüssigkeit, sondern Metall | Flüssigkeit + Flüssigkeit | Quecksilber misst.

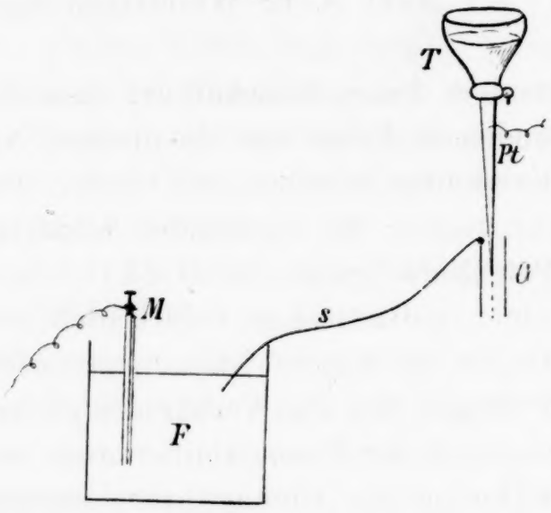
II. Abschnitt.

Methode zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte gezeigt haben, warum mittelst der von Ostwald construirten Tropfelektroden eine annähernd richtige Bestimmung der Potentialdifferenzen

zwischen Metallen und Flüssigkeiten nicht möglich ist, soll nun eine Methode beschrieben werden, welche von den im vorigen Abschnitte erörterten Fehlerquellen frei ist. Wenn *M* und *F* in Fig. 6 das Metall und die Flüssigkeit sind, deren Potentialdifferenz zu bestimmen ist, so verbinde man die letztere durch eine feuchte Schnur *s* mit einem aus Filtrirpapier verfertigten, sonst isolirten Cylinder *C*, welcher mit derselben Flüssigkeit getränkt ist. Weiters ziehe man einen Glastrichter *T* an seinem Ende in eine feine Spitze aus und bringe ihn gut isolirt in die in der Figur angedeuteten Stellung, und zwar so, dass, wenn man Quecksilber durch die Spitze ausfliessen lässt, der austretende Quecksilberstrahl innerhalb des Cylinders zerstäubt. Leitet man nun dieses Quecksilber zu einem Elektrometer ab, so wird dieses bis zu jenem Potential geladen, welches an der Stelle des Zerstäubungspunktes herrscht. Dieses wird aber gleich jenem des Flüssigkeitscylinders sein, und man ist also auf diese Weise im Stande, das einer Flüssigkeit zukommende Potential zu bestimmen, ohne dieselbe durch einen Metallcontact abzuleiten.

Fig. 6.



Dies ist in Kurzem die Angabe der Methode. Um die bei der Messung anzuwendenden Vorsichtsmassregeln und die einzuführende Correctur zu erörtern, soll gleich eine genaue Darstellung unserer Versuchsanordnung folgen. Beginnen wir also bei der Tropfelektrode *T*. Diese war aus einem Scheidetrichter mit einem etwa 2—3 *dm* langen Ausflussrohre verfertigt, in welches behufs Ableitung zum Elektrometer ein Platindraht *Pt* eingeschmolzen war. Am Ende des Rohres wurde ein 1—1·5 *mm* weites in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr eingesiegelt. Diese Spitze soll nicht zu enge sein, weil dadurch erstens die Ladung des Elektrometers unnöthigerweise verzögert wird und zweitens eine zu enge Spitze sich ungemein leicht verstopft. Anderseits soll sie auch nicht zu

weit sein, weil dann die Ausschläge nicht selten schwankend und unsicher werden. Eine Ausflussmenge von 1—2 *cc* per Minute bei 30*cm* Druck erwies sich als passend. Das zur Verwendung kommende Quecksilber soll möglichst trocken sein und nach dem Abtropfen in einem Gefässe, welches etwas Wasser enthält, aufgefangen werden. Lässt man es nämlich in ein trockenes und leeres Gefäss tropfen, so entsteht durch die Reibung des auf den Boden desselben fallenden Quecksilbers Elektricität, welche ihre Kraftlinien in den oberhalb befindlichen Cylinder sendet und dadurch die Beobachtung stört.

Es findet aber auch durch die Reibung des Quecksilbers an den Wänden der Tropfelektrode selbst Elektricitätsentwicklung statt und man muss daher eine dem entsprechende Correctur anbringen. Diese Correctur findet man, indem man den Ausschlag beobachtet, welchen man erhält, wenn der Zerstäubungspunkt des Quecksilbers von einem Raume umgeben ist, welchem man das Potential Null zuschreiben muss. Dies erreichten wir dadurch, dass wir die Elektrode in einem aus harter Gaskohle, Platin, Anthracit oder Gold verfertigten Cylinder tropfen liessen und erhielten damit vollständig gleiche Werthe. Die so erhaltenen Ausschläge schreiben wir der Reibung des Quecksilbers am Glase, ausserdem aber auch der Abgabe von Elektricität an die Leitungsdrähte durch den elektrischen Staub der Luft zu, welcher sich fortwährend auf dieselben absetzt. Daher kommt es, dass die Correctur wohl in der Regel während einer Reihe von Ablesungen vollkommen constant blieb, sich aber von Tag zu Tag änderte. War die Luft ziemlich staubfrei, so zeigte sich, wenn die Elektrode in einem der erwähnten Cylinder tropfte, ein negativer Ausschlag bis zu $-1/5$ Daniell. War mehr Staub vorhanden, so wurde dieser Ausschlag mehr oder weniger compensirt und nicht selten sogar positiv. Dieser ist von dem Materiale und der Grösse des verwendeten Cylinders unabhängig, sowie auch unabhängig von der Grösse des zu messenden Potentials. Bei allen Messungen mit der Tropfelektrode liest man also um diesen Ausschlag zu viel ab und muss ihn von dem Gesammtausschlage subtrahiren, um jenen Werth zu erhalten, der dem thatsächlich an der Spitze der Elektrode herrschenden Potential entspricht.

Wie sich die Anwendung einer solchen Correctur, vom Standpunkte der Contacttheorie betrachtet, gestaltet, soll später erörtert werden.

Eine weitere Frage, welche hier beantwortet werden muss, ist die, ob und unter welchen Bedingungen im Innern eines Hohlcylinders dasselbe Potential herrscht, welches ihm selbst zukommt. Um dies zu erproben, brachten wir einen Kohlencylinder auf das Potential von einem und zwei Daniell und bestimmten das Potential in seinem Innern mittelst der Tropfelektrode. Da zeigte sich, dass die nunmehr erhaltenen Ausschläge, vermindert um die früher erwähnte Correctur, genau gleich jenen für die direct am Elektrometer bestimmten elektromotorischen Kräfte von einem respective zwei Daniell waren. Auch bemerkten wir, dass man mit dem Zerstäubungspunkt sehr nahe an das eine oder andere Ende des Cylinders gehen kann, ohne eine besondere Veränderung des Ausschlages wahrzunehmen. Jedenfalls wird man aber bei Messungen mit dem Zerstäubungspunkte möglichst in der halben Länge des Cylinders zu bleiben trachten. Ob die Spitze des Trichters auch im Cylinder oder schon ausserhalb desselben liegt, ist ganz irrelevant.

Die bei den Messungen zur Bestimmung der Correctur verwendeten Cylinder bestanden aus harter Gaskohle, hatten eine Länge von etwa 4 *cm* und eine innere Öffnung von circa 1 *cm* im Durchmesser. Es geben aber auch sehr kleine Cylinder von etwa 1 *cm* Länge noch gute Resultate, wenn nur das Verhältniss der Länge zum inneren Durchmesser mindestens 4 : 1 ist. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die Tropfelektrode wie auch die Leitungen vollkommen isolirt sind, da sonst eine vollständige Ladung durch die Elektrode nicht erzielt wird.

Es ist nun ein weiterer Umstand zu berücksichtigen, nämlich das sogenannte Potential mit der Luft. Bichat und Blondlot haben, als sie das erstemal Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten bestimmten, eine ähnliche Anordnung getroffen wie wir, worauf weiter einzugehen zu weitläufig wäre. Nur so viel sei gesagt, dass sie die eine der zu untersuchenden Flüssigkeiten in einem aus der anderen hergestellten Cylinder aus einer Spitze austropfen liessen. Sie hielten aber später diese Methode für unrichtig, weil sie nach einer anderen im ersten Abschnitte behan-

delten Methode andere Werthe erhielten und suchten nach dieser ihre Messungen richtig zu stellen. Als Grund für die Verschiedenheit der nach den besagten zwei Methoden erhaltenen Resultate führen sie eine Potentialdifferenz der Flüssigkeiten mit der Luft ein. Es wurde aber bereits oben gezeigt, dass Bichat und Blondlot bei ihren zweiten Messungen von falschen Voraussetzungen ausgingen, und es ist sonach auch kein Grund vorhanden, eine Potentialdifferenz zwischen einer Flüssigkeit und Luft anzunehmen.

Wohl aber könnte eine solche in unserem Falle zwischen Luft und dem Quecksilber bestehen, oder mit anderen Worten, es könnte die Oxydation des aus der Spitze in die Luft austretenden Quecksilbers mit einer merklichen Elektricitätsentwicklung verbunden sein. Ob dies wirklich der Fall ist, brauchte eigentlich nicht untersucht zu werden; denn wäre dem so, so würde dies nur die Correctur modificiren, auf die Messungen aber im Übrigen ohne Einfluss sein.

Es war übrigens leicht nachzuweisen, dass eine solche Elektricitätsentwicklung nicht vorhanden war, denn liessen wir, während die Elektrode tropfte, abwechselnd Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure durch den Cylinder streichen, so änderte sich der Ausschlag des Elektrometers absolut nicht. Nur wenn die Tropfelektrode von einem mit Salpetersäure getränkten Cylinder umgeben war, zeigte sich eine Einwirkung der Dämpfe auf das Quecksilber, in Folge deren die Einstellung um 20—30 Theilstriche schwankte.

A. Messungen von Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Bei diesen Messungen wurde folgender Vorgang eingehalten. Zuerst liessen wir die bei allen Messungen mit einem Thomson'schen Quadrantenelektrometer verbundene Tropfelektrode in einem Kohlencylinder tropfen, der zur Erde abgeleitet war und bestimmten so die Correctur. Dann wurde aus Filtrirpapier ein Cylinder hergestellt, dieser in eine kurze aber entsprechend weite, durch Siegellack isolirte Glasröhre gesteckt und mit derselben Flüssigkeit, deren Potential mit dem Metall bestimmt werden soll, getränkt. Dieser Cylinder *C* (Fig. 6) wurde dann in

einer Klemme so befestigt, dass der Zerstäubungspunkt des ausfliessenden Quecksilbers ungefähr in die Mitte der Cylinderachse fiel, und durch eine feuchte Schnur s mit der betreffenden Flüssigkeit F, in welche das zur Erde abgeleitete Metall M tauchte, verbunden. Dann liessen wir das Quecksilber tropfen, beobachteten den Ausschlag am Elektrometer, zogen von diesem die Correctur ab und drückten den nun erhaltenen Werth in Daniell aus.

Ehe wir weiter gehen, wollen wir noch untersuchen, welche Bedeutung dem so erhaltenen Ausschlage nach der Contacttheorie zukommt.

Der schliesslich gefundene Werth A ist nach dieser:

A = Erde | Metall + Metall | Flüssigkeit + Luft | Quecksilber + Quecksilber | Erde + Reibung + Staubelektricität — Correctur.

Die Correctur = Reibung + Staubelektricität + Erde | Kohle + Luft | Quecksilber + Quecksilber | Erde oder = Reibung + Staubelektricität + Quecksilber | Kohle + Luft | Quecksilber

daher

$$A = \text{Quecksilber} \left| \begin{matrix} \text{Metall} + \text{Metall} \\ \text{Kohle} \end{matrix} \right| \text{Flüssigkeit} - \text{Quecksilber}$$

oder

$$A = \text{Kohle} \mid \text{Metall} + \text{Metall} \mid \text{Flüssigkeit}.$$

Wir würden also nach der Contacttheorie ausser der Potentialdifferenz Metall | Flüssigkeit auch noch jene Kohle | Metall messen. Da wir aber nicht Anhänger dieser Theorie sind, setzen wir die Differenz Kohle | Metall gleich Null, sowie dies auch stillschweigend von Ostwald bezüglich des Werthes Metall | Quecksilber geschah.

Nun möge eine Reihe von Beobachtungen folgen. Dieselben haben nicht den grössten Grad der Genauigkeit; wir messen ihnen nur eine solche von 5% zu. Die dabei verwendeten Substanzen waren von der Reinheit, welche den käuflichen Materialien zukommt. Bei den Messungen der Metalle in den Säuren sind unter Rubrik Δ auch die Differenzen zwischen unseren und den von Ostwald gefundenen Resultaten angeführt, und machen wir darauf aufmerksam, dass diese in ein und derselben Säure ziemlich constant sind, was darauf zurückzuführen ist, dass

Ostwald überall noch die Differenz zwischen der Flüssigkeit und dem rasch tropfenden, also nahezu unoxydirten Quecksilber in seinen Resultaten enthalten hat.

1. Metalle in H_2O.

Metalle	V
Na	−2·64
Mg	−1·62
Zn	−1·11
Al	erster Ausschlag −1·04 geht auf 0·836 zurück
Pb	−0·75
Sn	−0·71
Fe	−0·63
Cu	−0·30
Ag	−0·12
Au	−0·02
C	−0·02
Pt	−0·00

2. Metalle in H_2SO_4 (normal).

Metalle	V	V' (Ostwald)	Δ
Na	−2·68	—	—
Mg	−2·13	—	—
Zn	−1·34	−0·67	−0·67
Cd	−1·03	−0·27	−0·76
Al	−0·93	—	—
Pb	−0·84	−0·09	−0·75
Fe	−0·80	unsicher	—
Cu	−0·39	+0·41	−0·80
Ag	−0·12	+0·67	−0·79
Hg ruhend	−0·01	+0·81	−0·82
Pt	−0·01	—	—
Graphit	−0·01	—	—

Zu bemerken ist hier noch, dass unsere Werthe in Daniells $Z(n|ZnSO_4|CuSO_4|Cu)$, die Werthe Ostwald's dagegen in Volt's ausgedrückt sind.

3. Metalle in HCl (normal).

Metalle	V	V' (Ostwald)	Δ
Mg	−2·00	—	—
Al	−1·22	—	—
Zn	−1·39	−0·58	−0·81
Cd	−1·11	−0·28	−0·83
Fe	−0·85	—	—
Pb	−0·85	−0·01	−0·84
Sn	−0·85	—	—
Cu	−0·52	+0·31	−0·83
Ag	−0·28	+0·53	−0·81
Graphit ...	−0·02	—	—

4. Metalle in HNO_3 (normal).

Metalle	V	V' (Ostwald)	Δ
Mg	−1·81	—	—
Zn	−1·33	−0·52	−0·81
Cd	−0·94	−0·10	−0·84
Pb	−0·77	+0·06	−0·83
Fe	−0·75	unsicher	—
Al	−0·60?	—	—
Cu	−0·35	+0·45	−0·80
Graphit ...	−0·02	—	—
Pt	−0·00	—	—

5. Metalle in Salzlösungen

a) in Sulfaten.

	Cu	Fe	Zn
Na_2SO_4	−0·40	−0·85	−1·28
K_2SO_4	−0·39	−0·87	−1·27
$MgSO_4$	−0·41	−0·84	−1·27
$MnSO_4$	−0·39	−0·92	−1·28
$ZnSO_4$	−0·40	−0·84	−1·27
$NiSO_4$	−0·40	−0·88	−1·28
$FeSO_4$	−0·40	−0·94	−1·28
$CuSO_4$	−0·36	—	—
Mittelwerthe ..	−0·406	−0·877	−1·275

b) in Chloriden.

	Cu	Fe	Zn
Na Cl	—0·56	—0·86	—1·33
K Cl	—0·52	—0·83	—1·33
Mg Cl_2	—0·54	—0·80	—1·34
Mn Cl_2	—0·52	—0·82	—1·33
Zn Cl_2	—0·54	—0·82	—1·25
Ni Cl_2	—0·58	—0·96	—1·30
Fe Cl_3	—0·57	—1·01	—1·45
Cu Cl_2.....	—0·47	—	—
Ca Cl_2.....	—0·58	—0·89	—1·35
Sr Cl_2	—0·64	—0·87	—1·35
Sn Cl_4.....	—0·54	—0·80	—
Ba Cl_2.....	—0·65	—0·87	—1·37
Mittelwerthe ..	—0·56	—0·866	—1·340

c) in Nitraten

Na NO_3.....	—0·38	—0·77	—1·20
K NO_3.....	—0·38	—0·75	—1·21
Mg N_2 O_6	—0·35	—0·78	—1·20
Ni N_2 O_6.....	—0·41	—0·77	—1·21
Co N_2 O_6	—0·37	—0·75	—1·22
Cd N_2 N_6	—0·39	—0·75 bis —0·81	—
Pb N_2 O_6.....	—0·36	—0·74	—
Cu N_2 O_6	—0·38	—	—
H_4 N_2 O_3	—0·37	—0·80	—1·28
Mittelwerthe ..	—0·377	—0·764	—1·220

Die vorstehenden Tabellen bringen in mehrfacher Hinsicht interessante Aufklärungen. So geht zunächst aus ihnen hervor, dass sich Metalle gegen die untersuchten Flüssigkeiten durchwegs negativ laden. Eine Ausnahme scheint nur Kohle und Platin in concentrirter Salpetersäure zu machen, in welcher sich diese bis 0·46 Dan. positiv laden. Diese Erscheinung schreiben wir aber der in der concentrirten Salpetersäure stets vor sich gehenden Bildung von Untersalpetersäure zu.

Eine weitere wichtige Thatsache ist die, dass die Metalle in den Säuren annähernd dieselben Werthe geben, wie in den Salzen mit derselben Säure. Um dies noch auffallender darzustellen, folgt hier eine tabellarische Zusammenstellung der in den Salzlösungen erhaltenen Mittelwerthe mit den aus den Tabellen 2, 3 und 4 entnommenen Messungen der Metalle in den betreffenden Säuren.

	Sulfate	H_2SO_4 normal	Chloride	HCl normal	Nitrate	HNO_3 normal
Cu	−0·406	−0·39	−0·56	−0·52	−0·377	−0·35
Fe	−0·877	−0·80	−0·866	−0·85	−0·764	−0·75
Zn	−1·275	−1·34	−1·340	−1·39	−1·220	−1·33

Dabei muss bemerkt werden, dass auf den Concentrationsgrad der Salzlösungen nicht weiter geachtet wurde, da es sich hier zunächst nur um die Methode handelte. Doch wird beabsichtigt, in dieser Hinsicht noch genauere Messungen auszuführen.

Es muss ferner noch besonders auf die Constanz der Werthe aufmerksam gemacht werden, welche die einzelnen Metalle nach den Tabellen *a*, *b*, *c* in den verschiedenen Sulfaten, Chloriden und Nitraten zeigen; es scheint, dass man es mit einer beständigen Dissociation im Sinne Clausius' zu thun hat, derzufolge ein eingetauchtes Metall z. B. bei den Sulfaten von freien SO_4-Gruppen angegriffen wird.

Bemerkenswerth ist auch der Umstand, dass der für $Zn|ZnSO_4$ oder $Zn|H_2SO_4$ gefundene Werth sich in den geschlossenen galvanischen Elementen genau wieder findet, woraus folgt, dass dort dieselben chemischen Reactionen, nur durch den Strom geregelt, vor sich gehen, wie wenn einfach ein Stück Zink in die Flüssigkeit taucht. Auch dieser Umstand spricht sehr zu Gunsten der Clausius'schen Vorstellung von der Elektrolyse.

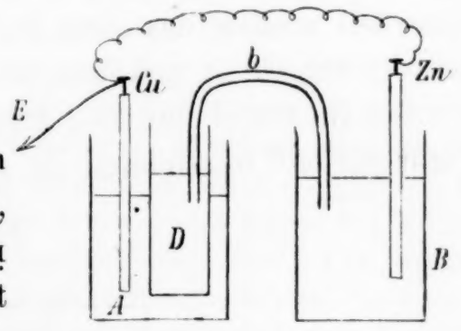
B. Potentialgefälle in Elementen.

Der erste Versuch, die elektromotorische Kraft eines Elementes in die einzelnen Potentialdifferenzen zu zerlegen, wurde von einem [1] von uns im Jahre 1880 unternommen; es handelte sich damals darum, zu zeigen, dass z. B. ein Daniell'sches Element als die Summe zweier hintereinander geschalteter Elemente aufgefasst werden könne, eines Elementes $Zn|H_2SO_4$ und eines zweiten $H_2|CuSO_4$, also eines Smee'schen Elementes und eines daran geschalteten, in welchem der negative Pol durch den aus dem Smee freigewordenen Wasserstoff gebildet wird. Es gelang auch, diese beiden Elemente getrennt darzustellen, und ihre Summe ergab ein Daniell; infolge der Ableitung der Flüssigkeiten durch den mit H_2 bedeckten Platindraht zum Elektrometer wurde jedoch die Grösse der einzelnen Potentialsprünge im Element in ganz ähnlicher Weise falsch bestimmt, wie dies bei Anwendung Ostwald'scher Tropfelektroden der Fall ist. Durch die folgenden Messungen sollen die solcherweise entstandenen Fehler richtig gestellt werden.

Es war dabei nicht unsere Absicht, eine lange Reihe von Elementen zu bestimmen, sondern nur über den Verlauf des Gefälles in einigen der wichtigeren Aufschluss zu geben und zwar wählten wir dazu das Daniell-, Grove- und Smee-Element.

Anhangsweise soll noch das Potentialgefälle in einem Mg|J|Pt-Element betrachtet werden.

Fig. 7.



1. Daniell-Element.

Um das Potentialgefälle im Daniell-Element zu bestimmen, füllten wir das eine (*A*) der zwei Gefässe *A* und *B* in Fig. 7 mit $CuSO_4$, das andere (*B*) mit $ZnSO_4$, tauchten in das letztere eine Zn-Elektrode Zn, in das erstere aber eine Cu-Elektrode Cu und ein mit $ZnSO_4$ gefülltes Diaphragma *D*.

---

[1] Exner, Sitzber. d. Wr. Akad. Bd. LXXXII (1880).

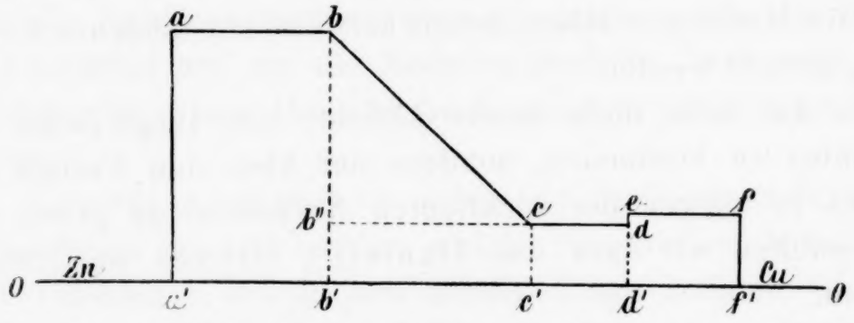
Hierauf verbanden wir das $ZnSO_4$ im Diaphragma mit jenem im Gefässe *B* durch eine ebenfalls mit $ZnSO_4$ gefüllte capillare Glasröhre *b*, so zwar, dass wenn das Element geschlossen war, das ganze Gefälle in den Bügel *b* fiel. War nun das Element geschlossen, und wurden die Metalle zur Erde abgeleitet, so musste die Differenz zwischen dem Potential, welches dem $ZnSO_4$ im Diaphragma und jenem, das dem $ZnSO_4$ im Gefässe *B* zukam, gleich einem Daniell sein.

Die Messung ergab nun:

Potential des $ZnSO_4$ im Gefässe *B*	+1·314
„ „ $ZnSO_4$ im Diaphragma	+0·313
„ „ $CuSO_4$ im Gefässe *A*	+0·375

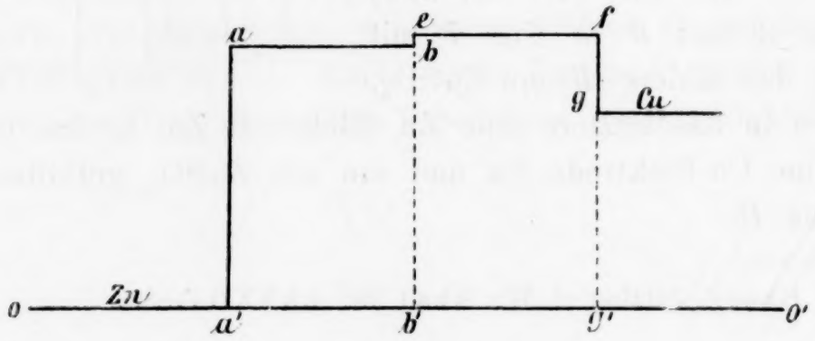
In Fig. 8 und 9 sind die Diagramme des Gefälles im Daniell-Elemente verzeichnet und zwar stellt Fig. 8 dasselbe

Fig. 8.



so dar, wie es sich bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung zeigt. Die Abstände der Linien *ab*, *cd* und *ef* von der Linie OO stellen das dem $ZnSO_4$ in *B*, dem $ZnSO_4$ in *D* und dem $CuSO_4$ in *A* zukommende Potential dar, *bc* bedeutet das Gefälle im Bügel und der Abstand zwischen *ab* und *cd*, in der Figur mit bb'' bezeichnet, ist gleich $ZnSO_4$ in *B* — $ZnSO_4$ in *D*

Fig. 9.



$= 1 \cdot 001$ Daniells als elektromotorische Kraft eines Daniell. Fig. 9 stellt das Diagramm dar, wie es dem offenen Element entspricht, wenn das Zn zur Erde abgeleitet ist.

Es ist dann der Abstand

$aa' = +1 \cdot 314 = Zn|ZnSO_4$

$eb = ZnSO_4$ im Diaphragma $D - CuSO_4$ in $A = +0 \cdot 062$
$= ZnSO_4|CuSO_4$

$fg = CuSO_4|Cu = -$ Potential des $CuSO_4$ in $A = -0 \cdot 375$

$aa' + eb + fg$ muss gleich 1 Daniell sein.

Bei der Summirung ergibt sich dafür wie oben $1 \cdot 001$. Es stimmt also auch die Summe bis auf $0 \cdot 001$ Daniell. [1]

---

[1] Es soll hier wenigstens auf das Princip der Eingangs erwähnten Arbeiten (l. c.) von Moser und Miesler etwas genauer eingegangen werden. Beide haben sich zur Zerlegung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes in die einzelnen Potentialdifferenzen der Ostwald-schen Tropfelektroden bedient, ohne sich von deren Anwendbarkeit anders zu überzeugen als dadurch, dass jeweilig die Summe der gemessenen Potentialdifferenzen mit der beobachteten Gesammtkraft der Elemente übereinstimmte, wie dies auch bei obiger Messung des Daniell der Fall ist. Nun ist aber leicht einzusehen, dass diese Übereinstimmung absolut nichts für die Annahme beweist, dass die Tropfelektrode wirklich das Potential der Flüssigkeit, in welcher sie sich befindet, hat. Moser und auch Miesler haben in der Weise gemessen, dass z. B. beim Daniell die Tropfelektrode in der Kupfervitriollösung belassen und einerseits die Potentialdifferenz derselben mit dem Zink, anderseits mit dem Kupfer bestimmt wurde. Bezeichnen wir $ZnSO_4$ mit f_1, $CuSO_4$ mit f_2, so wurde also zuerst gemessen $Zn|f_1 + f_1|f_2$ und dann $f_2|Cu$, vorausgesetzt, dass die Elektrode E wirklich das Potential von f_2 annahm. Die Summe $Zn|f_1 + f_1|f_2 + f_2|Cu$ gibt ein Daniell. Wenn aber die Tropfelektrode nicht das Potential von f_2 annahm, sondern ein um den beliebigen Werth E höheres, so musste die Messung doch dieselbe Summe ergeben, denn man erhielt dann: $Zn|f_1 + f_1|f_2 + f_2|E$ einerseits, und $E|f_2 + f_2|Cu$ anderseits, in Summa somit wieder den Werth des Daniell. Man könnte also anstatt der Tropfelektrode eine ganz beliebige Ableitung, z. B. einen Zinkdraht benützen und die Summe der beobachteten Potentialdifferenzen würde doch den Gesammtwerth eines Daniell ergeben. Dieses, übrigens ganz selbstverständliche Verhalten lässt sich auch experimentell leicht erproben.

Es ist demnach die scheinbare Exactheit der Messungen von Moser und Miesler durchaus keine Gewähr dafür, dass die einzelnen Potentialdifferenzen richtig sind; wie eine Vergleichung mit den von uns erhaltenen Werthen ergibt, sind dieselben vielmehr um Bedeutendes falsch.

2. Grove-Element.

Zum Zwecke der Untersuchung dieses Elementes wurde dieselbe Art der Zusammenstellung gewählt, wie vorhin beim Daniell, nur wurde das $ZnSO_4$ im Gefässe *B* und im Diaphragma *D* durch $H_2SO_4 + H_2O$, das $CuSO_4$ in *A* durch concentrirte Salpetersäure und das Kupfer durch Platin ersetzt. — Schwierigkeiten machte hier die Bestimmung des Potentials der Salpetersäure wegen der Untersalpetersäure-Dämpfe, welche aus derselben entwichen und keine ruhige Einstellung des Elektrometers zu Stande kommen liessen. Doch liess sich immerhin ein Werth angeben, auf welchen sich der Ausschlag am meisten einstellte, und welchen er auch einnahm, als Luft durch den Cylinder geblasen und so die Dämpfe entfernt wurden. Damit nicht

---

Aus der Anwendung Ostwald'scher Tropfelektroden erklären sich auch die merkwürdigen Resultate, welche Miesler bei Untersuchung von Accumulatoren erhielt. Stellte er der mit PbO_2 bedeckten Bleiplatte in der Schwefelsäure eine Tropfelektrode gegenüber, so hatte nach seiner Messung die Flüssigkeit ein höheres Potential als die Bleiplatte; liess er aber den Accumulator in Kurzschluss, so kehrte sich diese Potentialdifferenz um, so dass die Platte das höhere Potential zeigte. Ein solches Verhalten würde ganz einzig dastehen, erklärt sich aber ganz natürlich aus dem chemischen Angriff, den die Tropfelektrode in der Schwefelsäure erleidet: so lange das Blei mit PbO_2 bedeckt ist, wird das Quecksilber stärker angegriffen als die Platte und der resultirende Strom geht von der Flüssigkeit zum Blei; ist aber letzteres frei von PbO_2, so wird es stärker angegriffen als das Quecksilber und die Stromrichtung kehrt sich um.

Moser hat aus der Übereinstimmung der Summe der gemessenen Potentialdifferenzen eines Elementes mit der Gesammtkraft derselben auch den Schluss gezogen: „Diese exacte Übereinstimmung der berechneten Summe mit der Beobachtung lässt für die Contactkraft der Metalle untereinander keinen Spielraum mehr übrig." Auch dieser Schluss ist falsch; diese Übereinstimmung beweist gar nichts gegen oder für die Contacttheorie, denn es wurden im Sinne der letzteren, z. B. beim Daniell die folgenden Grössen gemessen:

$$\text{Erde}\,|\,Zn + Zn\,|\,f_1 + f_1\,|\,f_2 \quad \text{einerseits}$$

$$f_2\,|\,Cu + Cu\,|\,\text{Erde} \quad \text{anderseits}$$

in Summe somit $Zn\,|\,f_1 + f_1\,|\,f_2 + f_2\,|\,Cu + Cu\,|\,Zn$; das ist aber auch nach der Contacttheorie derselbe Werth, den man bei directer Schliessung erhält. Moser hat hiebei den im Sinne der Contacttheorie auftretenden Effekt der Erdleitung übersehen, sowie dies auch von den Messungen Ostwald's gilt, soferne man sie im Sinne der Contacttheorie interpretiren wollte.

etwa die concentrirte Salpetersäure auf den Cylinder chemisch einwirke und dadurch das Resultat beeinflusse, wurde derselbe, sowie auch die Schnur durch Glaswolle ersetzt. Es zeigte sich aber, dass ein aus Filtrirpapier verfertigter Cylinder denselben Werth gab, wie ein aus Glaswolle bestehender. Es scheint also, dass durch einen chemischen Angriff, welchen die Flüssigkeit auf den Papiercylinder ausübt, die Messung nicht sonderlich beeinflusst wird.

Resultat der Messungen:

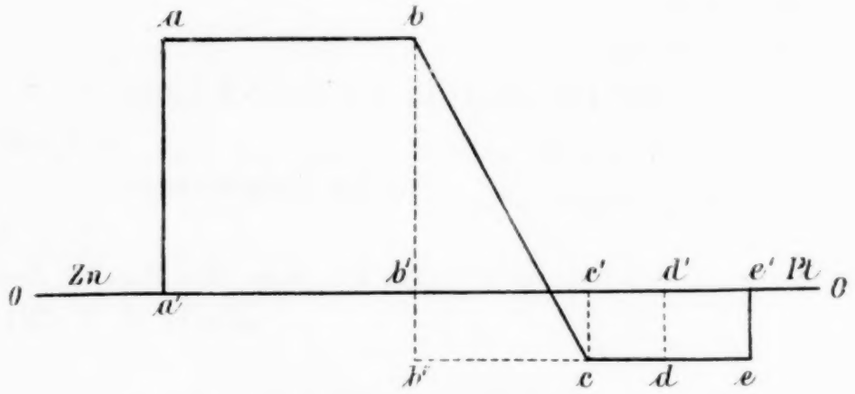
a) Potential der H_2SO_4 in *B* $= +1 \cdot 346$ Dan. $= Zn|H_2SO_4$

b) „ „ H_2SO_4 in *D* $= -0 \cdot 375$ Dan. $=$
$Pt|HNO_3 + HNO_3|H_2SO_4$

c) „ „ HNO_3 in *A* $= -0 \cdot 384 = Pt|HNO_3$.

Da das Element geschlossen war, fiel wieder das ganze Gefälle in den Bügel, so dass die Potentialdifferenz zwischen H_2SO_4 in *B* und H_2SO_4 in *D* der Stärke des ganzen Elementes gleich war. In der That erhält man durch Subtraction der bei (*a*) und (*b*) verzeichneten Werthe $1 \cdot 346 - (-0 \cdot 375) = 1 \cdot 721$ als elektromotorische Kraft des Elementes, welche sich auch bei directer Messung desselben ergab.

Fig. 10.



Durch Subtraction der Werthe von (*b*) und (*c*) erhält man die Potentialdifferenz $HNO_3|H_2SO_4 = +0 \cdot 009$, einen Werth, welcher seiner Geringfügigkeit halber auch als Beobachtungsfehler angesehen werden kann, so dass in den beistehenden Diagrammen diese Differenz gleich Null gesetzt wurde.

Die Fig. 10 zeigt das Diagramm des geschlossenen Elementes, wie es unserer Beobachtung entspricht.

Darin bedeuten

aa' die Höhe des Potentials der Schwefelsäure in $B =$ $+1 \cdot 346\ D$,

bc das Gefälle im Bügel,

cc' die Höhe des Potentials der Schwefelsäure in $D =$ $-0 \cdot 375\ D$,

dd' „ „ „ „ der Salpetersäure in $A =$ $-0 \cdot 384\ D$,

bb'' repräsentirt die gesammte elektromotorische Kraft des Elementes $= 1 \cdot 721\ D$.

Fig. 11.

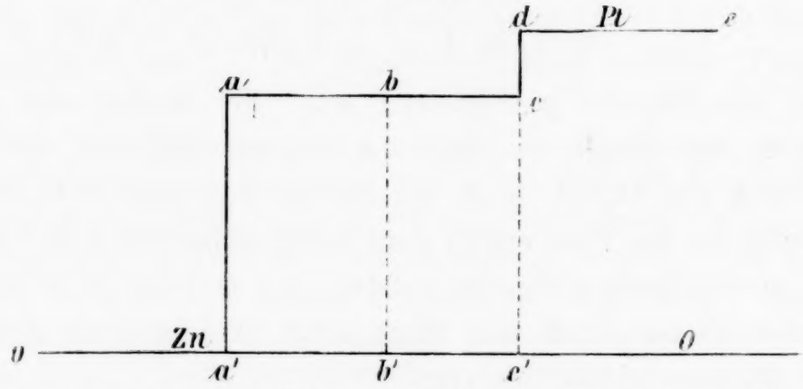


Fig. 11 stellt das Diagramm dar, wie es dem offenen Elemente entspricht.

Es bedeuten da:

$a'a$ die Höhe des Potentials in der Schwefelsäure $=$ $+1 \cdot 346\ D$

bb' „ „ „ „ in der Salpetersäure $=$ $+0 \cdot 384\ D$,

$c'd$ „ „ „ „ im Pt, also die Stärke des Elementes $= 1 \cdot 721\ D$.

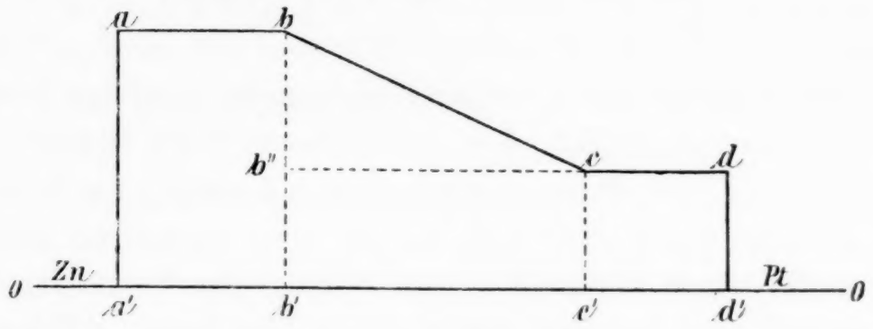
3. Smee-Element.

Dieses wurde aus zwei Bechern hergestellt, von denen der eine mit dem anderen durch einen Flüssigkeitsbügel von grossem Widerstande verbunden war. In dem einen Becher befand sich die Zink-, in dem andern die Pt-Elektrode. Das Element wurde, wie die beiden vorigen, im kurz geschlossenen Zustande untersucht und es fiel wieder das ganze Stromgefälle in den Bügel, so dass die Potentialdifferenz zwischen dem Inhalte der beiden

Becher die Stärke des geschlossenen Elementes repräsentirte. Wieder wurden die Metalle abgeleitet, und es wurde beobachtet:

$Zn|H_2SO_4 = +1{\cdot}38$ Dan. $= aa'$ in Fig. 12
$Pt|H_2SO_4 = +0{\cdot}64$ „ $= cc'$ in „ 12.

Fig. 12.



Die Stärke des geschlossenen Elementes, in Fig. 12 durch $\overline{bb''}$ dargestellt, ist also gleich 0·74 Daniell.

Fig. 13.

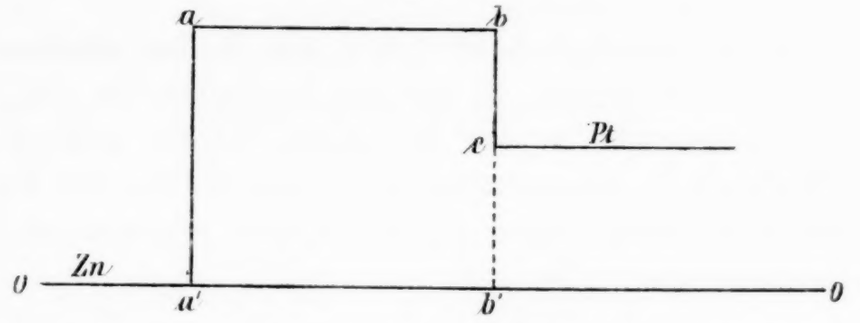


Fig. 13 stellt das Diagramm des offenen Elementes dar, wie es sein würde, wenn es dann dieselbe Stärke hätte wie im geschlossenen Zustand.

Zn ist abgeleitet:

$aa' = Zn|H_2SO_4 \ldots\ldots = +1{\cdot}38$
$bc = Pt|H_2SO_4 \ldots\ldots = -0{\cdot}64$
$b'c = 0\ 74 =$ Stärke des Elementes.

4. Jodelement Mg | J | Pt.

Dieses Element, gebildet aus Magnesium, Jod und Platin, wurde offen untersucht. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Glasröhren ineinander gesteckt, dieselben unten verschlossen der Zwischenraum zwischen den Röhren mit Jod ausgefüllt und

dieses fest eingepresst. In dieses Jod wurden dann ein Magnesiumband und ein Platindraht gesteckt und abwechselnd das eine oder das andere abgeleitet, während der mit Jod gefüllte Doppelcylinder unter die Tropfelektrode gebracht wurde. Es ergaben sich folgende elektromotorische Kräfte:

$$\text{Mg} \mid \text{J} \ldots\ldots = +1{\cdot}66 \text{ Daniell}$$
$$\text{Pt} \mid \text{J} \ldots\ldots = 0$$

Das Element gab direct am Elektrometer gemessen 1·647 D., was mit der Summe Mg | J + J | Pt ziemlich gut stimmt.

Es ist dieses Element desshalb von Interesse, weil es nur aus Grundstoffen besteht und, da nur eine chemische Reaction stattfindet, auch lediglich einen Sprung des Potentialgefälles zeigt, während bei den gewöhnlichen Elementen in Folge der stattfindenden Elektrolyse immer deren wenigstens zwei auftreten.

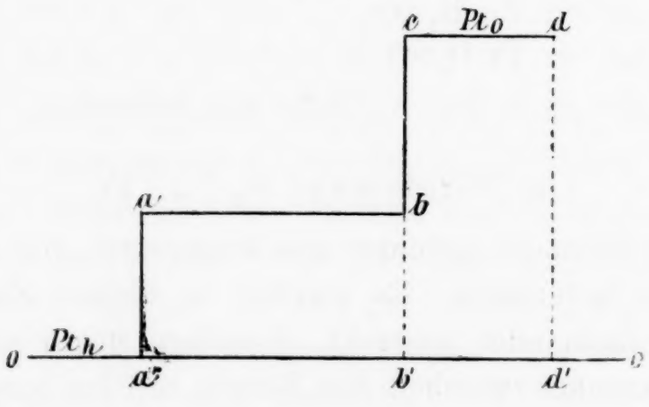
C. Potentialgefälle in Voltametern.

Diese wurden einfach aus einem mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Gefäss, in welches die Elektroden eingesenkt wurden, hergestellt. In den Stromkreis wurden ausserdem so viele Widerstände eingeschaltet, dass vom Gefälle der Batterie, welche ihren Strom durch das Voltameter schickte, nichts in dasselbe hineinfiel.

1. Knallgasvoltameter Pt | H_2SO_4 | Pt.

Die Platinelektroden bestanden aus grossen Platten. Zur Elektrolyse wurden zwei Daniells verwendet. Bezeichnen wir

Fig. 14.



mit Pt_0 dasjenige Platin, an welchem sich Sauerstoff, mit Pt_h jenes, an dem sich Wasserstoff ausscheidet, so erhielten wir:

$$Pt_0 | H_2SO_4 \ldots\ldots = -0{\cdot}92 \text{ Daniell}$$
$$Pt_h | H_2SO_4 \ldots\ldots = +0{\cdot}72 \quad \text{„}$$

Die Gesammtpolarisation betrug also 1·64 Daniell.

Fig. 14 zeigt das Diagramm dieses Voltameters, wie es sich gestaltet, wenn die Kathode abgeleitet ist. Es bedeutet darin:

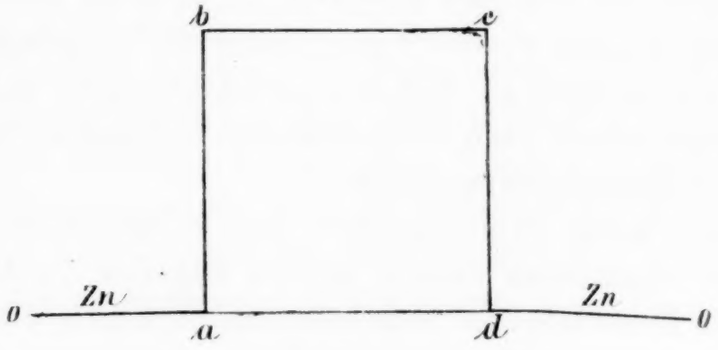
aa' die Differenz $Pt_h | H_2SO_4 = +0{\cdot}72$ D.
bc „ „ $H_2SO_4 | Pt_0 = +0{\cdot}92$ D.
dd' die Gesammtpolarisation also $Pt_h | Pt_0 = 1{\cdot}64$ D.

2. Zinkvoltameter $Zn | ZnSO_4 | Zn$.

Auch bei diesen waren die Elektroden grosse Platten. Zur Elektrolyse wurde ein Daniell verwendet. Wurde das eine oder das andere der beiden Zinke abgeleitet, so zeigte das Zinkvitriol mit dem abgeleiteten Zink immer dieselbe Potentialdifferenz, nämlich 1·30 Dan. Dem entsprechend ist das Potentialgefälle im beistehenden Diagramm Fig. 15 versinnlicht.

$$ab = Zn | ZnSO_4 = 1{\cdot}30 \text{ D.}$$
$$cd = -ab.$$

Fig. 15.



3. Wasservoltameter mit Zinkelektroden $Zn | H_2O | Zn$.

Hier zeigten sich ganz dieselben Verhältnisse wie im Voltameter mit $ZnSO_4$. Wenn man das eine oder das andere Zink ableitete und das Potential des Wassers bestimmte, war dies immer gleich, und zwar gleich 1·183 Dan. Es gilt daher hinsichtlich der Art des Verlaufes des Potentialgefälles hier das in Fig. 15 verzeichnete Diagramm, nur ist $ab = -cd = 1{\cdot}183$ D.

4. Kupfervoltameter $Cu \mid CuSO_4 \mid Cu$.

Von diesem gilt genau dasselbe, was von den beiden vorher untersuchten Voltametern gilt. Wenn das eine oder das andere Kupfer abgeleitet wird, hat das $CuSO_4$ immer dasselbe Potential, nämlich 0·358 Dan. Also auch hier gilt das Diagramm Fig. 15, nur ist $ab = -cd = 0{\cdot}358$ D. zu setzen.

Aus dem Verhalten der vorstehenden unpolarisirbaren Voltameter ersieht man, dass diese, wenn sie in einen Stromkreis eingefügt werden, sich durchaus nicht wie metallische Leiter verhalten, obwohl im Ganzen keine neue elektromotorische Kraft hinzukommt; der Strom geht durch eine Combination $Zn \mid ZnSO_4 \mid Zn$ nicht ohne Potentialänderung hindurch, wie häufig angenommen wird, [1] sondern es erfolgen an den Grenzflächen von Zn und $ZnSO_4$ zwei gleiche und entgegengesetzte Potentialsprünge von bedeutender Grösse; dieselben entsprechen dem Zerfall von $ZnSO_4$ in Zn und SO_4 an der einen, respective der Rückbildung von $ZnSO_4$ an der andern Elektrode.

D. Volta's Contactversuch, mit der Tropfelektrode angestellt.

Zu diesem Zwecke verfertigten wir aus verschiedenen Metallen Cylinder und brachten dieselben, nachdem sie mit Schmirgelpapier gut geputzt worden waren, unter die Tropfelektrode und leiteten sie zur Erde ab. Den nun am Elektrometer beobachteten Ausschlägen würde nach der Contacttheorie folgende Summe von Potentialdifferenzen entsprechen:

Erde | Metall + Quecksilber | Erde = Quecksilber | Metall.

Nach der chemischen Theorie würden dagegen die Ablesungen direct die Potentiale der Metalloberflächen gegen die Erde angeben. In folgender Tabelle sind die beobachteten scheinbaren Differenzen zwischen Quecksilber und den Metallen angeführt; ausserdem haben wir einer directen Vergleichung wegen die schon früher mitgetheilten Resultate unserer Messungen der Potentialdifferenzen, welche Wasser mit diesen Metallen aufweist, daneben gesetzt.

---

[1] Ostwald's Lehrb. d. Chemie II.

Cylinder	V in Daniell's	Metall | Wasser
Na	+2·47	+2·64
Mg.....	+1·38	+1·62
Zn	+1·08	+1·11
Al	+0·98	zuerst über 1 Daniell, geht aber auf 0·836 zurück
Pb	+0·72	+0·75
Sn	+0·67	+0·71
Fe	+0·56	+0·63
Cu	+0·33	+0·30
Ag.....	+0·18	+0·12
Pt.....	+0·05	0·00
Au.....	—0·05	—0·02
C.	0·00	+0·02

Man sieht aus diesen Tabellen, dass das Potential eines zur Erde abgeleiteten Metalles sehr nahe gleich jenem ist, welches Wasser annimmt, das durch das gleiche Metall abgeleitet wird. Man muss daraus schliessen, dass alle Metalle im blank geputzten Zustande mit einer aus der Luft absorbirten Feuchtigkeitsschichte bedeckt sind und dass es das Potential dieser — durch das Metall abgeleiteten Schichte — ist, was in vorstehenden Versuchen gemessen wurde.

Es erklärt sich aus diesem Verhalten auch sofort der Volta'sche Fundamentalversuch, ohne Zuhilfenahme einer Contactkraft zwischen Metallen, worauf schon J. Brown [1] aufmerksam gemacht hat, dem es auch gelang, die Existenz der Feuchtigkeitsschichten an frisch geputzten Metallplatten direct — durch galvanometrischen Schluss — nachzuweisen.

[1] Proc. R. Soc. Bd. XLI. (1886).

Zur Kenntniss des Olivenöls

von

K. Hazura und **A. Grüssner**.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

Die Erfahrungen, welche wir bei der Untersuchung der trocknenden Öle gemacht haben, machten es wahrscheinlich, dass der flüssige Antheil der Fettsäuren des Olivenöls nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier oder mehrerer ungesättigter Fettsäuren sei.

Auch die Jodzahl des Olivenöls bestätigt diese Annahme.

Das Olivenöl besteht[1] angeblich aus 72% Triolein und 28% Palmitin, Stearin und Arachin. Von diesen Bestandtheilen kann nur der als Triolein angesprochene Antheil Jod aus der Hübl'schen Lösung addiren.

Da nun die Jodzahl der Ölsäure 90·1, jene des Tripleins 86·2 ist, so könnte die Jodzahl des Olivenöls mit Rücksicht auf den Gehalt an Glyceriden gesättigter Säuren nur $86{\cdot}2 \times 0{\cdot}72 = 62{\cdot}1$ betragen. Sie beträgt aber thatsächlich im Mittel 83.[2]

Dies wird nur dadurch erklärlich, wenn man annimmt, dass der als Triolein angesprochene Antheil des Olivenöls neben der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ noch eine Säure enthält, deren Jodzahl höher als 90·1 ist. Dies könnte eine kohlenstoffärmere Säure der Ölsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ oder eine wasserstoffärmere Säure mit dem Kern C_{18}, etwa Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ oder Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ sein.

Um die gewünschte Auskunft zu erhalten, haben wir aus einem Olivenöl (Aixeröl), dessen Reinheit durch die zu 83·0 gefundene Jodzahl verbürgt war, die flüssigen Fettsäuren dar-

---

[1] Schädler: Technologie der Fette u. Öle, Berlin 1883, S. 464.

[2] Benedikt: Analyse der Fette u. Wachsarten, Berlin 1886, S. 221.

gestellt, und 30*g* derselben mit 36*cm* Ätzkali von der Dichte 1·27 verseift, die Kaliseife in zwei Liter Wasser gelöst und mit zwei Liter einer $1^1/_2{}^0/_0$igen Lösung von Kaliumpermanganat langsam und unter Umrühren vermischt. Nach zehn Minuten wurde zu dem Gemenge so viel schweflige Säure hinzugefügt, bis alles bereits gebildete Manganhyperoxydhydrat gelöst und das unangegriffen gebliebene Kaliumpermanganat reducirt worden war. Die abgeschiedenen Säuren A wurden abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet und mit kaltem Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dickflüssiges Öl, welches wahrscheinlich die unoxydirt gebliebenen flüssigen Fettsäuren enthielt

Der in Äther unlösliche Antheil von A wog 24*g* und wurde so lange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die aus den Auskochungen nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystallisationen wurden auf einem Filter gesammelt und wogen im lufttrockenen Zustande 1·2*g*. Sie schmolzen bei 162° C, zeigten die Krystallform der Sativinsäure und gaben, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

0·2235*g* Substanz gaben 0·5080*g* Kohlensäure und 0·2098*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$
C.....61·99	62·07
H.....10·43	10·34

Die Säure, welche vorliegt, ist demnach Sativinsäure.

Der in Wasser unlösliche Antheil wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte unter dem Mikroskope die rhombischen abgestumpften Tafeln der Dioxystearinsäure. Lufttrocken, gaben die Krystalle den Schmelzpunkt von 136—137° C und die Säurezahl 177·0, woraus sich das Molekulargewicht zu 316·4 berechnen lässt.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass dieser in Wasser unlösliche Antheil von *A* aus Dioxystearinsäure besteht.

Im Filtrate von *A* wurde neben niederen Fettsäuren nur Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ gefunden.

Da wir in dem Oxydationsproducte der flüssigen Fettsäure des Olivenöls neben

Dioxystearinsäure . . . . . $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
noch Sativinsäure . . . . . $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$

nachweisen konnten, so folgt daraus mit Zugrundelegung der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat[1], dass die flüssige Fettsäure des Olivenöls kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von

Ölsäure . . . . . $C_{18}H_{34}O_2$
und Linolsäure . . . . . $C_{18}H_{32}O_2$.

Über die Mengenverhältnisse, in welchen die beiden Säuren gemischt sind, können wir keine genauen Zahlenangaben machen. Nur das können wir mit Bestimmtheit behaupten, dass die Ölsäure vorwiegt, da ja in 24*g* des Oxydationsproductes nur etwas über 1*g* von Sativinsäure gefunden wurde. Man wird wohl nicht sehr irren, wenn man annimmt, dass auf sieben Theile Linolsäure 93 Theile Ölsäure entfallen.

Zum Schlusse wollen wir noch bemerken, dass wir der Ansicht sind, dass in den meisten nicht trocknenden Ölen, in welchen man bis jetzt nur die Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ von flüssigen Fettsäuren annimmt, auch Linolsäure vorhanden ist. Wir beabsichtigen alle uns zugänglichen Öle und Fette einer Untersuchung zu unterwerfen, um zu sehen, ob unsere Ansicht den Thatsachen entspricht.

Vom Erdnussöl, dessen Untersuchung fast beendet ist, können wir jetzt schon mit Bestimmtheit aussagen, dass es bedeutende Mengen von Linolsäure neben Ölsäure enthält.

In nächster Zeit werden wir die Resultate diesbezüglicher Untersuchungen der hohen Akademie mittheilen und die Angaben, welche Schön[1] vor kurzer Zeit über das Erdnussöl gemacht hat, richtigstellen.

---

[2] Monatshefte f. Chemie 1887, S. 269.

[1] Annalen d. Chemie, 1888, S. 267.

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

von

K. Hazura und **A. Grüssner.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

In einer Mittheilung vom 2. Juni d. J., welche in dem am 25. Juni d. J. ausgegebenen Hefte[1] der deutschen chemischen Gesellschaft erschienen ist, bemerkt Fittig, dass A. Bauer mit dem einen von uns die Natur der trocknenden Öle ergründen wollte. Es scheint ihm aber entgangen zu sein, dass der eine von uns in der IV. Abhandlung[2] über trocknende Ölsäuren aus den von ihm und Saytzeff erhaltenen Resultaten eine Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat abgeleitet hat, welche sich nicht nur auf Fettsäuren mit zwei, sondern auch auf solche mit vier und sechs freien Valenzen bezieht. Nach Aufstellung dieser Regel wird in der genannten Abhandlung ausdrücklich Folgendes erklärt:

„Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, die oben aufgestellte Regel durch weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Fettsäuren zu erhärten, und hoffe, in Bälde diesbezügliche Mittheilungen machen zu können.

In einer der kaiserlichen Akademie am 11. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung theilte der eine von uns mit, mit welchen ungesättigten Säuren er bereits zu Resultaten gelangt ist, und

---

[1] S. 1878.

[2] Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 269.

welche er demnächst auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu untersuchen gedenkt.

Eine ausführliche Mittheilung sollte aber erst dann erfolgen, bis ein grösseres Versuchsmaterial vorhanden wäre.

Leider nöthigt uns aber die Eingangs erwähnte Mittheilung Fittigs, jetzt schon die erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Oxydation der Erucasäure.

Je 30 *g* Erucasäure wurden mit 36 *cm*^{3} Kalilauge von der Dichte 1·27 verseift, die erhaltene Kaliseife in zwei Litern Wasser gelöst und mit zwei Litern einer $1^1/_2$percentigen Lösung von Kaliumpermanganat unter Umrühren vermischt. Nach zehn Minuten wurde zu dem Gemenge so lange schweflige Säure[1] zufliessen gelassen, bis alles gebildete Manganhyperoxydhydrat gelöst und das Kaliumpermanganat, welches noch nicht oxydirend gewirkt hatte, reducirt worden war.

Die aus der sauer gewordenen Flüssigkeit abgeschiedenen Fettsäuren A wurden abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet, mit kaltem Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil, 15 *g*, aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe gab die erhaltene Krystallisation, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

I. 0·2307 *g* Substanz gaben 0·5971 *g* Kohlensäure und 0·2428 *g* Wasser.

II. 0·2249 *g* Substanz gaben 0·5822 *g* Kohlensäure und 0·2380 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$
C	70·59	70·60	70·97
H	11·69	11·76	11·83

Die Säurezahl wurde zu 151·4 bestimmt und daraus

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$
das Molekulargewicht zu	369·9	372

[1] Monatshefte f. Chemie, 1888, S. 461.

Das erhaltene Oxydationsproduct ist demnach durch Addition zweier (OH) Gruppen aus Erucasäure entstanden und ist, da nach Goldschmiedt[1] die Erucasäure durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Behensäure reducirt werden kann, als eine Dioxybehensäure anzusprechen.

Sie schmilzt bei 132—133° C., ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, löslich in den letzteren Lösungsmittel in der Hitze. Aus Alkohol krystallisirt sie in rhombischen Tafeln.

Die Salze dieser Säure sind bis auf die Salze der Alkalien in Wasser unlöslich, aber selbst das Kali- und Natronsalz lösen sich schwer in Wasser.

Das Kali- und Natronsalz haben wir durch Absättigung alkoholischer Lösungen der Säure mit verdünntem Ätzkali und Ätznatron dargestellt. Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle können leicht aus den Alkalisalzen durch Fällung mit Lösungen der entsprechenden neutralen Salze dargestellt werden.

Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Dioxybehensäure stimmen bis auf eine geringe Verschiedenheit im Schmelzpunkt mit jenen der Dioxybehensäure überein, welche Hausknecht[2] aus Erucasäuredibromid und feuchtem Silberoxyd erhalten hat.

Da nun die durch Oxydation der Ölsäure erhaltene Dioxystearinsäure identisch[3] ist mit der aus dem Ölsäuredibromid und feuchtem Silberoxyd dargestellten, da weiters die Erucasäure in ihrem chemischen Verhalten der Ölsäure vollkommen analog ist, und die Aufnahme von (OH)-gruppen bei der Oxydation wohl an derselben Stelle des Moleküls stattfindet, wie die Addition von Brom, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass unsere Dioxybehensäure identisch ist mit jener, die Hausknecht dargestellt hat. Nur wird letztere durch geringe Mengen Erucasäuredibromid verunreinigt gewesen sein, und das erklärt zur Genüge, dass Hausknecht den Schmelzpunkt zu 127° C. fand.

---

[1] Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. II. Abth. 72. S. 366.

[2] Annalen d. Chemie. Bd. 143. S. 53.

[3] Journal für prakt. Chemie. 1886, S. 213.

Um gute Ausbeuten an Dioxybehensäure zu erhalten, ist es unbedingt nothwendig, etwa 10 Minuten nach dem Vermischen mit Kaliumpermanganatlösung schweflige Säure einfliessen zu lassen. Thut man es nicht und lässt man das Kaliumpermanganat so lange einwirken, bis es ganz aufgebraucht ist, so erhält man nach dem Ansäuern der vom Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit höchstens 3 *g* Dioxybehensäure aus 30 *g* Erucasäure.

Der in Äther lösliche Antheil von *A* enthält die der Oxydation entgangene Erucasäure. Er betrug bei 30 *g* Erucasäure im Mittel 5 *g*.

Das Filtrat von A wurde behufs Ausfällung des Mangan mit Kaliumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction versetzt und je vier Liter der vom Manganniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurden auf 300 cm^3 eingeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine wasserlösliche Säure, deren Menge aber zu gering war, um sie genauer untersuchen zu können.

Oxydation der Undecylensäure.

Die Undecylensäure, welche wir unseren Versuchen zu Grunde gelegt haben, wurde aus der von Trommsdorff gelieferten rohen Undecylensäure (erhalten durch trockene Destillation des Ricinusöls) dargestellt. Die rohe Undecylensäure wurde in das Barytsalz übergeführt und dieses so lange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Aus den wässerigen Auskochungen krystallisirte der undecylensaure Baryt heraus und gab durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure reine Undecylensäure, welche mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Undecylensäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur als ein dickes Öl, welches durch Einstellen in kaltes Wasser zu einer festen, weissen Masse erstarrte.

Die Oxydation der Undecylensäure wurde unter denselben Bedingungen, wie jene der Erucasäure durchgeführt, doch fiel nach dem Versetzen mit schwefliger Säure das Oxydationsproduct nicht heraus, sondern erst nach dem Einengen der Lösung.

Aus 30 *g* Undecylensäure wurden 11 *g* des Oxydationsproductes erhalten. Dasselbe wurde einigemal aus Wasser umkrystallisirt und gab, nachdem es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·22285 *g* Substanz gaben 0·4951 *g* Kohlensäure und 0·2026 *g* Wasser.

II. 0·2746 *g* Substanz gaben 0·6118 *g* Kohlensäure und 0·2514 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$
C ...	60·59	60·76	60·55
H ...	10·10	10·17	10·09

Die Säurezahl wurde zu 260·0 bestimmt und daraus

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$
das Molekulargewicht zu	215·4	218

Das erhaltene Oxydationsproduct ist somit durch Anlagerung von zwei (OH)-gruppen an ein Molekül Undecylensäure entstanden und als eine Dioxyundecylsäure anzusprechen.

Eigenschaften der Dioxyundecylsäure.

Sie schmilzt bei 85—86° C. und ist eine einbasische, dreiatomige Säure, eine Homologe der Dioxystearinsäure. In Eisessig, Alkohol und heissem Wasser löst sie sich leicht auf; sie ist ferner löslich in kaltem Wasser, heissem Benzol, Toluol und Chloroform, schwer löslich in Äther, kaltem Benzol und Toluol.

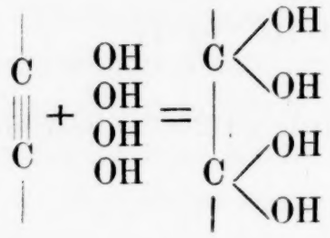
Die Dioxyundecylsäure krystallisirt ohne Wasser in kleinen Nadeln.

Das Kali-, Natron-, Baryt-, Kalk- und Magnesiasalz sind in Wasser löslich. Die Salze der Schwermetalle sind dagegen unlöslich in Wasser.

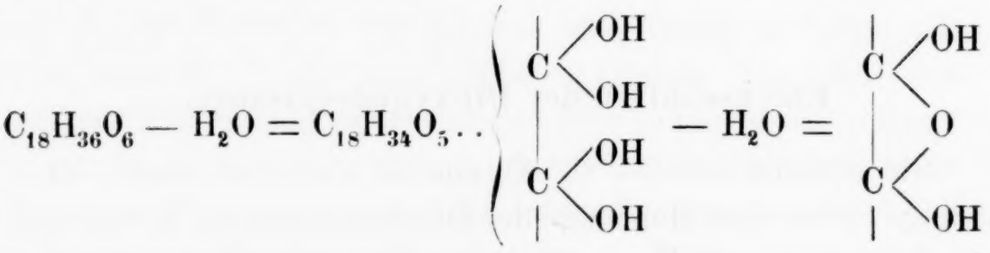
Oxydation der Stearolsäure.

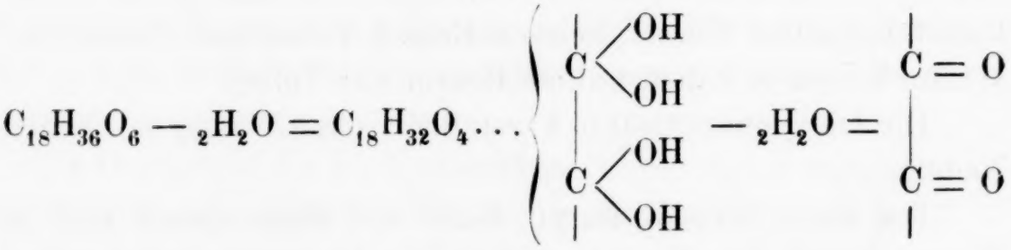
Die Stearolsäure, von welcher wir ausgingen, wurde mit einigen, minder wesentlichen Modificationen nach den Angaben von Overbeck[1] dargestellt.

Zufolge ihrer Bildungsweise muss in dem Molekül der Stearolsäure eine Stelle vorhanden sein, an welcher zwei Kohlenstoffatome durch drei Bindungen verknüpft sind. Wird sie nun in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und sollen sich vier (OH)-gruppen an ein Molekül Stearolsäure anlagern, so müsste eine der Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ isomere Säure entstehen, welche in ihrem Molekül zwei Kohlenstoffatome enthalten würde, deren Valenzen folgendermassen abgesättigt sind:



Da es nun bekannt ist, dass Verbindungen, in deren Molekül an einem Kohlenstoffatom zwei (OH)-gruppen angelagert sind, sehr leicht Wasser abgeben, so war zu erwarten, dass bei der Oxydation der Stearolsäure Säuren entstehen werden, deren Zusammensetzung von jener der Sativinsäure um ein oder zwei Moleküle Wasser differirt.





[1] Annalen d. Chemie. 140. S. 49.

Die Oxydation der Stearolsäure wurde ebenso wie jene der Erucasäure und Undecylensäure durchgeführt. Nach dem Versetzen mit schwefliger Säure wurde das herausgefallene Säuregemisch A abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Da es in Äther löslich war, musste eine Trennung der in demselben vorhandenen Säuren durch fractionirende Krystallisation aus Alkohol vorgenommen werden, und wurden im Ganzen vier Fractionen erhalten. Die ersten zwei Fractionen bestanden aus perlmutterglänzenden, gelbgefärbten Blättchen, welche, nachdem sie lufttrocken geworden waren, bei 84—86° C. schmolzen. Die dritte und vierte Fraction bestand aus Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48° C. lag; diese waren somit Stearolsäure, welche der Oxydation entgangen war. Aus 30 *g* Stearolsäure wurden 9 *g* der bei 84—86° C. schmelzenden Säure erhalten, 10 *g* blieben unoxydirt.

Die gelben, perlmutterglänzenden Blättchen gaben nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2216 *g* Substanz gaben 0·56225 *g* Kohlensäure und 0·2054 *g* Wasser.

II. 0·23315 *g* Substanz gaben 0·59105 *g* Kohlensäure und 0·2146 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

			Berechnet für	
	I	II	$C_{18}H_{34}O_5$	$C_{18}H_{32}O_4$
C	69·19	69·13	65·45	69·23
H	10·29	10·23	10·30	10·25

Die empirische Zusammensetzung des von uns erhaltenen Oxydationsproductes ist also $C_{18}H_{32}O_2 . O_2$ und wenn man dasselbe mit der Stearoxylsäure vergleicht, welche Overbeck[1] bei der Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure erhalten hat, so zeigt sich auch eine vollständige Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass das von uns erhaltene Oxydationsproduct als Stearoxylsäure anzusprechen ist.

[1] Annalen d. Chemie. 140. S. 63.

Eigenthümlich ist die gelbe Farbe der Stearoxylsäure. Wir dachten zuerst, dass sie von einer zufälligen Verunreinigung herrührt, konnten aber trotz wiederholten Umkrystallisirens die Stearoxylsäure nur gelbgefärbt erhalten.

In dem Filtrate von *A* wurde das Mangan durch Zusatz von Ätzkali gefällt, der Manganniederschlag abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine feste Säure aus, welche sich durch Äther der Flüssigkeit vollständig entziehen liess. Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbliebene Säure wurde mit Wasser so lange ausgekocht, bis der Geruch nach niederen Fettsäuren vollständig verschwunden war und dann noch viermal aus Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, welche im lufttrockenen Zustande bei 139—140° C. schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·2262 *g* Substanz gaben 0·4530 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_8H_{14}O_4$
C.....	54·62	55·17
H	8·36	8·04

Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit jenen der Korksäure überein und es ist daher dieses zweite Oxydationsproduct der Stearolsäure als Korksäure anzusprechen.

Wenn man die Oxydation der Stearolsäure nicht unter den oben angeführten Bedingungen durchführt, sondern das Gemenge ihres Kalisalzes mit Chamäleonlösung so lange stehen lässt, bis alles Kaliumpermanganat aufgebraucht ist, so erhält man als Oxydationsproduct nur Korksäure, aber keine Stearoxylsäure. Trotzdem bleiben aber 33% der Stearolsäure unoxydirt. Es wird demnach die gebildete Stearoxylsäure bei längerer Einwirkung des Kaliumpermanganat zu Korksäure oxydirt.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man das in dieser Abhandlung Mitgetheilte überblickt, so ergibt sich Folgendes:

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht Dioxybehensäure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$.

2. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}O_2 \cdot (OH)_2$.

3. Die unter denselben Bedingungen durchgeführte Oxydation der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ führt zu Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_2 \cdot O_2$; ferner entstehen geringere Mengen von Korksäure $C_8H_{14}O_4$.

Spectralanalyse des Kadmiums

von

Dr. **Anton Grünwald**,

o. ö. Professor der Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1888.)

Einleitung.

I.

Professor W. N. Hartley in Dublin machte mich als ich ihm meine Spectralanalyse des Magnesiums und Kohlenstoffs mittheilte, auf die nahe Verwandtschaft des Zinks und des Kadmiums mit dem Magnesium aufmerksam, welche auf eine ähnliche Zusammensetzung dieser Elemente hinweist und empfahl mir deren spectralanalytische Untersuchung, da zu erwarten stehe, dass sich meine auf das Magnesium bezüglichen Rechnungen mit Leichtigkeit auf das Zink und das Kadmium würden ausdehnen lassen. Ich entschloss mich auf diese Anregung hin, die Spectra der genannten Elemente zu untersuchen und nahm gerade das complicirtere Spectrum des Kadmiums zuerst in Angriff, indem ich mich von der Erwägung leiten liess, dass die Spectralanalyse des Zinks wohl keine besonderen Schwierigkeiten mehr bieten dürfte, wenn es nur einmal gelänge, die nahe Verwandtschaft des Kadmiums mit dem Magnesium spectralanalytisch nachzuweisen, da das Zink in der Mendelejeff'schen Tafel der Elemente gerade in der Mitte zwischen dem Magnesium und dem Kadmium steht.

Meine Untersuchungen wurden von einem Erfolg gekrönt, den ich beim Beginn derselben nicht hatte hoffen, ja auch nur ahnen können. Nicht blos die Analyse des Kadmiums und später jene des Zinks gelang mir in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit,

sondern die Resultate dieser führten mich auch noch im Wege der Induction zu einer höchst wichtigen Beziehung zwischen der Structur der bisherigen Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel.

Die Analyse des Kadmiums und des Zinks ergab nämlich zunächst, dass diese Substanzen, wenigstens soweit aus ihren gegenwärtig bekannten Spectren geschlossen werden kann, nur aus Condensationsformen der primären Elemente „a“, „b“ und „c“ bestehen, welche ich zuerst im Hydrogen (Volumformel $H = ba_4$) und im Oxygen (Volumformeln $O = H'.O'$, $O' = b_4 O''_5$, $O'' = b_4 c_5$; $O = H'.[b_4.(b_4 c_5)_5]$) und später auch im Magnesium und im Kohlenstoff gefunden hatte. Unter den verschiedenen Condensationsformen, in welchen die primäre Substanz „b“ im Kadmium und im Zink vorkommen, gibt es nun beziehlich eine, in welcher die Substanz „b“ in dem betreffenden Elemente am stärksten condensirt erscheint. Diese stärkste Condensationsform ist im Kadmium diejenige, in welcher das primäre Element „b“ $^7/_6$-mal so stark condensirt ist, als in dem chemischen Zustande „H_2O, H, b“, in welchem es sich in dem gebundenen Hydrogen des Wasserdampfes befindet, während die stärkste Condensation von „b“ innerhalb des Zinks das $^5/_4$-fache seiner Condensation im Hydrogen des Wasserdampfes beträgt. Da nun das Zink der 5., das Kadmium der 7. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel (jedoch derselben Gruppe wie das Magnesium, nämlich der II.) angehört, so lag die Vermuthung nahe, dass die Elemente der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel (wahrscheinlich mit Ausnahme der sogenannten typischen Elemente der 1. und 2. Reihe) das primäre Element „b“ in einer Condensationsform (wahrscheinlich der relativ stärksten unter mehreren innerhalb des betreffenden secundären Elementes) enthalten dürften, in welcher „b“ $\frac{n}{n-1}$-mal so stark condensirt wäre, als innerhalb des im Wasserdampfe gebundenen Hydrogens.

War dieser Inductionsschluss richtig, so mussten sich namentlich unter den am stärksten gebrochenen Strahlen der betreffenden Elemente der n^{ten} Reihe (wenigstens für $n > 2$, und falls überhaupt hinreichend stark gebrochene Strahlen in den bekannten

Spectren vorkommen) solche vorfinden, deren Wellenlängen λ sich durch Multiplication mit $\frac{n}{n-1}$ in Wellenlängen $\frac{n}{n-1}\lambda$ des Wasserspectrums verwandeln lassen.

Die letzteren müssten von dem im gebundenen Hydrogen des Wasserdampfes vorkommenden primären Elemente „*b*“ herrühren, also der von mir mit dem Symbole (H_2O, H, b) bezeichneten sehr ausgedehnten Gruppe von Wellenlängen des Wasserspectrums angehören.

Dieser Inductionsschluss wurde nun in glänzender Weise bei einer grossen Anzahl von Elementen, und zwar bei den Elementen Al, Si der 3. Reihe ($n=3$), dem Elemente Fe der 4. Reihe ($n=4$) den Elementen Cu, Zn, As der 5. Reihe ($n=5$) dem Sr ($n=6$), den Elementen Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te der 7. Reihe ($n=7$), dem Ba ($n=8$) und den Elementen Au, Hg, Tl, Pb, Bi der 11. Reihe ($n=11$) **bestätigt** gefunden. Für die übrigen Elemente sind zur Zeit noch nicht Strahlen hinreichend hoher Brechbarkeit bestimmt worden, mit Ausnahme jener des Ni, Co und einiger anderen, welche von den Professoren G. D. Liveing und J. Dewar, W. N. Hartley und W. E. Adeney in der neuesten Zeit beobachtet, mir aber bis jetzt nicht bekannt geworden sind.

Nach dem von mir entdeckten Inductionsgesetze muss das der 3. Reihe angehörige Magnesium ausser den bekannten von mir analysirten Strahlen noch eine **zur Zeit unbekannte** Gruppe von Strahlen höchster Brechbarkeit besitzen, deren Wellenlängen λ kleiner als 2605 und so beschaffen sind, dass sie sich durch Multiplication mit $\frac{3}{2}$ ($\frac{n}{n-1}$ für $n=3$) in eine entsprechende Gruppe von Wellenlängen des Wasserspectrums (eine bestimmte Partialgruppe der grossen Gruppe [H_2O, H, b]) verwandeln lassen.

Analoges gilt von den übrigen Elementen der 3. Reihe **Na, Al, Si, P, S, Cl**; die Elemente der 4. Reihe ($n=4$) K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni müssen je eine Gruppe von sehr brechbaren Strahlen besitzen, deren Wellenlängen mit $\frac{4}{3}$ ($\frac{n}{n-1}$ für $n=4$) multiplicirt in Wellenlängen des Wasserspectrums übergehen und verschiedene Partialgruppen der oben erwähnten Gruppe (H_2O, H, b) bilden, u. s. f.

Correspondirende Gruppen von Wellenlängen, welche verschiedenen Elementen innerhalb einer und derselben Mendelejeff'schen Gruppe angehören, stehen, wie ich weiter gefunden habe, zu je dreien in sehr bemerkenswerthen Beziehungen zu den Atomgewichten der betreffenden Elemente.

Die ausführliche Darstellung dieser Verhältnisse ist einer besonderen späteren Publication vorbehalten, welche auch die sehr umfangreichen zugehörigen Tabellen bringen wird. Ich hoffe, dass bis dahin die von mir auf Grund des obigen Inductionsgesetzes gemachten Vorhersagungen wenigstens theilweise ihre experimentelle Bestätigung finden werden, und dass ich so in die Lage gesetzt werde, die Induction durch Einbeziehung neuer Elemente zu vervollständigen.

II.

Aber noch in einer zweiten, kaum minder wichtigen Richtung ist die Analyse des Kadmiums und insbesondere jene des Zinks, sowie die Vergleichung ihrer Spectren für mich von grosser Bedeutung, zum Ausgangspunkt einer neuen Untersuchung geworden. Sie bestärkte mich nämlich in einer Vermuthung, die ich schon lange gehegt hatte, in der Vermuthung nämlich, dass das primäre Element „*c*“ des Oxygens, welches ich auch im Mg und C neben dem primären Elemente „*b*“ vorgefunden hatte, nichts anderes sein dürfte, als eine bestimmte Condensationsform des primären Elementes „*a*“ des Hydrogens $H = ba_4$.

Der elektropositive Charakter der Elemente der ersten Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel, ihre chemische Verwandtschaft mit dem Hydrogen $H = ba_4$ (dem ersten Gliede dieser Gruppe) und mit dem Radicale Ammonium NH_4 liessen es mir wahrscheinlich erscheinen, dass Condensationsformen des Elementes „*a*“ neben solchen des Elementes „*b*“ an dem Aufbaue der Elemente der I. Gruppe in hervorragender Weise betheiligt sein dürften, und zwar in der Art, dass diese Elemente als ammoniumartige Verbindungen von Radicalen (einem fünfwerthigen und vier einwerthigen) anzusehen wären, welche ihrerseits aus primären Elementen, insbesondere aus „*a*“ und „*b*“ beständen.

Die nahen Beziehungen, welche nach dem oben erwähnten Inductionsgesetze zwischen dem primären Elemente „*b*“ und den am stärksten brechbaren Strahlen der secundären Elemente bestehen, in Verbindung mit dem zwischen den primären Elementen „*a*“ und „*b*“ nothwendig herrschenden Gegensatze, machten es mir ferner wahrscheinlich, dass auch zwischen dem Elemente „*a*“ und den **am wenigsten** brechbaren Strahlen der secundären Elemente nahe Beziehungen obwalten dürften, welche sich allerdings nur bei genauerer Kenntniss der infrarothen Theile ihrer Spectra genauer würden nachweisen lassen.

Beide Erwägungen zusammengenommen veranlassten mich die am wenigsten brechbaren, zur Zeit bekannten Strahlen der Elemente Li, Na, K etc. auf ihre Zugehörigkeit oder Nichtzugehörigkeit zu Condensationsformen der primären Substanz „*a*“ und zugleich daraufhin zu prüfen, ob sie nicht auch gleichzeitig zu gewissen Condensationsformen des primären Elementes „*c*“ gehören.

Wäre beides der Fall, so würde sich der Reductionsfactor, durch welchen sich die Wellenlängen des primären Elementes „*c*“ im O, Mg, C etc. in entsprechende Wellenlängen des primären Elementes „*a*“ in einer bestimmten Condensationsform des letzteren (z. B. in jener innerhalb des freien Hydrogens) transformiren liessen, leicht ermitteln lassen.

Der Erfolg rechtfertigte und bestätigte diese Muthmassung. Die rothen, von Kirchhoff, Mascart, Huggins, Lecoq, Liveing und Dewar, Roscoe und Schuster beobachteten Strahlen des Kaliums gehören z. B. meistentheils einer Gruppe an, deren Wellenlängen gleichzeitig einer Condensationsform des primären Elementes „*c*“ und einer anderen Condensationsform des primären Elementes „*a*“ angehören und so die Existenz einer rationalen Beziehung zwischen den beiden letzteren Condensationsformen beweisen.

„Das primäre Element „*c*“ des Oxygens, des Magnesiums, des Kohlenstoffs etc. ist also in der That nichts Anderes als eine bestimmte Condensationsform des primären Elementes „*a*“ des Hydrogens $H = ba_4$.“

Ich habe nun in allen, von mir bis jetzt eingehend untersuchten secundären Elementen O, Mg, C, Cd und Zn ausser den

primären Elementen des Hydrogens, „*a*“ und „*b*“, nur noch das primäre Element „*c*“ in verschiedenen Condensationsformen vorgefunden. Nachdem aber „*c*“ blos eine bestimmte Condensationsform von „*a*“ ist, so folgt, dass die genannten secundären Elemente nur aus Condensationsformen von **zwei** primären Elementen, den Urbestandtheilen des Hydrogens „*a*“ und „*b*“ bestehen.

Dieses Ergebniss legt uns aber den Inductionsschluss sehr nahe, dass am Ende wohl gar auch alle übrigen bekannten und noch unbekannten secundären Elemente der Mendelejeff-schen Tafel nur aus Reihen von Condensationsformen der beiden primären Substanzen „*a*“ und „*b*“ des Hydrogens aufgebaut, somit in letzter Instanz blos mehr oder weniger complicirte chemische Verbindungen der letzteren sind.

Bewährt sich dieser Inductionsschluss, so tritt an die Stelle der Prout'schen Hypothese (Annals of Philosophy by Th. Thomson, 1815, 6, 321) das nachstehende Gesetz:

„Die Atomgewichte aller secundären Elemente der Mendelejeff'schen Tafel sind aus den Atomgewichten der beiden Urbestandtheile des Hydrogens „*a*“ und „*b*“ mittelst ganzer Zahlen ableitbar; indem das Atomgewicht eines secundären Elementes, welches in letzter Instanz aus α Atomen „*a*“ und β Atomen „*b*“ besteht, durch den Ausdruck $\alpha a + \beta b$ dargestellt werden kann.“

Zugleich eröffnet sich mit dem Obigen eine grossartige Perspective und erscheint, wenn auch in unermesslicher Ferne, so doch in bestimmten Umrissen, ein hochbedeutsames Ziel für die experimentelle und theoretische spectralanalytische Forschung, oder vielmehr für das Zusammenwirken der Physik, Chemie und Astrophysik.

Auch die ausführliche Darlegung dieser hier kurz skizzirten Beziehungen behalte ich mir für eine spätere Publication vor.

III.

Ich habe bei meinen Spectralanalysen für eine und dieselbe besondere Condensationsform eines primären Elementes in verschiedenen secundären Elementen (z. B. für die Condensationsform „(H, *b*)“ von „*b*“ im H, Mg, C...) verschiedene Specialgruppen von Wellenlängen gefunden, welche in denselben rhythmischen Beziehungen zu anderen Vergleichsspectren, nament-

lich zu jenen des Wasserdampfes stehen, sonst aber fast nichts mit einander gemein haben.

Da diese verschiedenen Specialgruppen einer und derselben Condensationsform einer primären Substanz für die Vergleichung der Spectra verschiedener Stoffe von grosser Wichtigkeit sind, möge es mir hier gestattet sein, ihre Bedeutung auf eine, wie ich glaube, sehr anschauliche Weise zu erläutern.

Wenn ein Element in einer bestimmten Condensationsform, z. B. das primäre Element „*b*“ in dem chemischen Zustande „(H, *b*)“, wie innerhalb des freien Hydrogens, in zwei verschiedenen Stoffen in dem nämlichen chemischen Zustande vorkommt, so ist doch der physikalische Zustand desselben in den verschiedenen Stoffen keineswegs derselbe. Seine verschiedenen physikalischen Zustände in den verschiedenen Stoffen können sehr zutreffend mit den verschiedenen physikalischen Zuständen (Modificationen) verglichen werden, in welche eine Platte eines und desselben Metalles versetzt werden kann, wenn sie in verschiedene Formen gebracht, verschieden gehalten und auf verschiedene Art gestrichen oder geschlagen wird. Wie Platten aus demselben Stoffe durch derartige verschiedene Behandlungsweisen in verschiedene Schwingungssysteme mit verschiedenen Knotensystemen, also bei gleichbleibender chemischer Beschaffenheit in verschiedene physikalische Modificationen gebracht werden können, so kann eine und dieselbe Condensationsform eines chemischen Elementes, wenn sie in zwei verschiedenen Körpern mit verschiedenen anderen Elementen verbunden ist und in Folge dessen von verschiedenen, durch letztere erregten Wellensystemen des umgebenden Äthers bestrichen, von den Atomen oder Molekülen der anderen Componenten verschieden gestossen wird, in verschiedene, dieser Condensationsform eigenthümliche Schwingungssysteme versetzt werden, welche wieder im Wege der Reaction dem umgebenden Äther durch Übertragung aufgeprägt und durch diesen zu unserer Kenntniss gebracht werden.

Ich nenne die Gesammtheit aller Vibrationen, welche ein Element im gasförmigen Zustande und in derselben chemischen Condensationsform, jedoch unter verschiedenen physikalischen Umständen annehmen kann, „den zu dieser Condensationsform

gehörigen Schwingungscomplex", und die Gesammtheit der dadurch im Äther erregbaren Wellenzüge „den zu ihr gehörigen Strahlencomplex". Diese Zusammenfassung aller einzelnen, zu einer bestimmten Condensationsform eines gasförmigen Elementes gehörigen Specialgruppen zu einem Complexe ist jedoch nur eine begriffliche; es muss daher bei dieser Vorstellungsweise wohl beachtet werden, dass die erwähnte Condensationsform die sämmtlichen Schwingungen des ideell zu ihr gehörigen Complexes nicht gleichzeitig ausführen kann, indem und insoferne als die verschiedenen physikalischen Umstände, welche das Auftreten der verschiedenen im Complexe enthaltenen Specialgruppen bedingen, nicht oder doch nur theilweise und unter besonderen Bedingungen gleichzeitig bestehen können.

Durch das oben Gesagte ist der gegenwärtige Stand meiner spectralanalytischen Untersuchungen, was die Anwendung meiner Theorie auf die Discussion der Spectra betrifft, hinreichend charakterisirt.

Die vorliegende Abhandlung über das Kadmium bildet ein sehr bemerkenswerthes Glied in der Kette der Publicationen, welche meine diesbezüglichen Ergebnisse zur Kenntniss der sich dafür interessirenden Fachkreise bringen sollen und enthält im Wesentlichen nur eine weitere, wenn auch sehr instructive Anwendung der Kriterien für die primären Elemente, welche ich in meiner vorjährigen, in diesen Berichten erschienenen Schrift: „Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle", S. 2 bis 5 übersichtlich zusammengestellt habe, und auf welche ich hiermit verweise.

Die in dieser sowie in allen meinen übrigen Abhandlungen ohne Angabe der Scala angeführten Wellenlängen beziehen sich auf die Angström'sche Scala, deren systemmässige Beziehungen zur Rowland'schen und Müller- und Kempf-schen Scala leicht aus den entsprechenden Angaben für die Werthe der Wellenlängen der Linien E_1 und E_2 des Sonnenspectrums abgeleitet werden können.

Nach Angström (Recherches sur le spectre solaire; spectre normal du Soleil, Upsala 1868), Henry A. Rowland (On the relative wavelength of the lines of the solar-spectrum, Philosophical Magazine, Vol. 23, 1887) und Müller und Kempf

(Publicationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, 1886) sind die Wellenlängen der beiden Frauenhofer'schen Linien E_1, E_2:

⊙	Angström's Scala	Rowland's Scala	Müller's und Kempf's Scala
E_1	5269·59	5270·43	5270·53
E_2	5268·67	5269·65	5269·80

Aus diesen Daten ergibt sich

$$\left.\begin{array}{l}\text{für } E_1\text{: } 5270\cdot43 : 5269\cdot59 = 1\cdot00016\\ \text{für } E_2\text{: } 5269\cdot65 : 5268\cdot67 = 1\cdot00018\end{array}\right\}$$

mithin im Mittel

$$\frac{1\cdot00016+1\cdot00018}{2} = \mathbf{1\cdot00017} = 1\frac{1}{6000}$$

als systemmässiger Reductionsfactor zur Verwandlung der Angaben der Angström'schen in solche der Rowland'schen Scala, und $1-0\cdot00017 = 1-\frac{1}{6000}$ als Reductionsfactor für die Umsetzung der letzteren in die ersteren.

Ferner ergibt sich

$$\left.\begin{array}{l}\text{für } E_1\text{: } 5270\cdot53 : 5269\cdot59 = 1\cdot00018\\ \text{für } E_2\text{: } 5269\cdot80 : 5268\cdot67 = 1\cdot00022\end{array}\right\}$$

also im Mittel $\frac{1\cdot00018+1\cdot00022}{2} = \mathbf{1\cdot00020}$ als systemmässiger Reductionsfactor zur Verwandlung der Angaben der Angström-schen in entsprechende der Müller-Kempf'schen Scala, und umgekehrt 1—0·00020 als Reductionsfactor für die Umsetzung der letzteren in erstere. Hiernach werden die systematischen Beziehungen der drei Scalen mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit durch die Gleichungen:

$$\begin{cases} \lambda(R)=\lambda(A)+\frac{1}{6000}\lambda(A);\ \lambda(A)=\lambda(R)-\frac{1}{6000}\lambda(R) \\ \lambda(M.K)=\lambda(A)+0{\cdot}00020\,\lambda(A);\ \lambda(A)=\lambda(M.K)-0{\cdot}00020\,\lambda(MK) \\ \lambda(M.K)=\lambda(R)+0{\cdot}00003\lambda(R);\lambda(R)=\lambda(M.K)-0{\cdot}00003\lambda(M.K) \end{cases}$$

ausgedrückt, in welchen $\lambda(A)$, $\lambda(R)$, $\lambda(M.K)$, beziehungsweise die Wellenlängen eines und desselben Strahles nach der Angström'schen. der Rowland'schen und der Müller-Kempf-schen Scala bedeuten.

Die Symbole, welche zur Bezeichnung der verschiedenen Condensationsformen der primären Elemente innerhalb des Hydrogens, Oxygens und des Wasserdampfes (auf welche wir die übrigen Condensationsformen derselben beziehen) dienen, sind hier dieselben wie in meiner Schrift über das Magnesium und den Kohlenstoff. So stellt beispielsweise das Symbol „(O, O′, O″, *b*)“ mit Bezugnahme auf die Volumformeln des Oxygens:

$$O = H'.O',\ O' = b_4O_5'',\ O'' = b_4c_5$$

das primäre Element „*b*“ in dem chemischen Zustande vor, in welchem es sich als Componente der Substanz $O'' = b_4c_5$ mit dieser in der Substanz $O' = b_4O_5''$, und mit der letzteren innerhalb des Oxygens $O = H'.O'$ befindet, während das Symbol (O, O′, O″, *b*) die zu der genannten Condensationsform von „*b*“ gehörige Gruppe von Wellenlängen bezeichnet.

Da es sehr wahrscheinlich ist, dass sich manche der Wellenlängen, welche bei der Spectralanalyse des Kadmiums durch Rechnung erhalten werden, und welche zu Condensationsformen der primären Elemente innerhalb des Hydrogens oder des Oxygens gehören, in gewissen Spectren vorfinden dürften, so ist es zweckmässig und nützlich, dieselben mit den Wellenlängen der letzteren zu vergleichen. So empfiehlt sich z. B. die Vergleichung der berechneten Wellenlängen der Condensationsform „(H, *b*)“ des primären Elementes „*b*“ mit dem Sonnenspectrum, den Stern-

spectren (namentlich den Spectren weisser Sterne) und dem Spectrum der Hydroxygenflamme; so die Vergleichung der für die Condensationsformen: „(O, O′, *b*)“, „(O, O′, O″, *b*)“, „(O, O′, O″, *c*)“ etc. durch Rechnung gewonnenen Wellenlängen mit jenen des Oxygens, des Luftspectrums, des Spectrums der Hydrooxygenflamme etc. Denn die Sonne und die selbstleuchtenden, namentlich die weissen Sterne enthalten in ihren äusseren Atmosphären ungeheuere Massen glühenden Hydrogens, senden somit gewiss die meisten Strahlen der im Hydrogen vorkommenden Condensationsformen der primären Elemente „*a*“ und „*b*“ aus. Die Oxyhydrogenflamme enthält, wenigstens unter ihren minder brechbaren Strahlen für $\lambda > 3300$ gar manche Strahlen des Hydrogens und des Oxygens neben der Hauptmasse der Strahlen des Wasserdampfes, wenn dieselben auch von sehr geringer mit der Zunahme der Brechbarkeit im Allgemeinen rasch abnehmender Intensität sind. Es können sich somit unter den Strahlen dieser Flamme, wie schon die Spectraanalyse des Magnesiums und der Kohle zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht hat, manche als solche noch unerkannte, mit den berechneten übereinstimmende Strahlen des Hydrogens und des Oxygens befinden, welche zu bestimmten Condensationsformen der primären Elemente innerhalb der letzteren gehören, etc.

Ich habe daher auch hier, wie in meiner Schrift über das Magnesium etc., die oben angedeuteten Vergleichungen wirklich vorgenommen und ihre Ergebnisse in den Tabellen der Abhandlung ersichtlich gemacht.

Die Linien des vorzugsweise als Vergleichsspectrum benützten Wasserspectrums (oder vielmehr des Spectrums der Hydrooxygenflamme, welches das letztere neben manchen äusserst schwachen Hydrogen- und Oxygenlinien als Hauptbestandtheil enthält) wurden theils den Beobachtungen von W. Huggins (Proceedings of the Royal Society of London 1880, „On the spectrum of the Hydrogen-flame“), theils dem „Report of the British Association for the advancement of science“ 1886, pag. 169 bis 171, vor Allem aber den gütigen brieflichen Mittheilungen des Herrn Professors G. D. Liveing in Cambridge entnommen. Während ich bei der Ausarbeitung meiner Schrift über das

Magnesium und die Kohle nur auf die bis zum 13. September 1887 reichenden Mittheilungen über die Wellenlängen der Hydrooxygenflamme angewiesen war, wurde ich durch die briefliche Mittheilung vom 24. Jänner 1888 in die angenehme Lage gesetzt, auch die neuesten Messungen der Herren Professoren G. D. Liveing und T. Dewar, durch welche die früheren theilweise verbessert und erweitert wurden, noch vor ihrer Veröffentlichung in den Philosophical Transactions, London 1888, pag. 27—42 („On the spectrum of the oxy-hydrogen-flame") benützen zu können. Ich habe übrigens auch hier bei der Vergleichung der Wellenlängen der berechneten mit jenen der beobachteten Strahlen des Wasserdampfes in einzelnen Fällen, wo die betreffenden Strahlen so schwach sind, dass sie nicht mehr auf die photographische Platte wirken, die sehr reichhaltige, dem II. oder sogenannten zusammengesetzten Linienspectrum des Hydrogens (dem H′-Spectrum, wie ich es kurz nenne) entsprechende Gruppe des Wasserspectrums zur Vergleichung herangezogen. Die Wellenlängen derselben sind bekanntlich (siehe meine Mittheilungen über das Wasserspectrum, das Hydrogen- und Oxygenspectrum in diesen Berichten und in der **Nr. 2797** der „Astronomischen Nachrichten" 1887, eventuell die demnächst erscheinenden ausführlichen Mittheilungen) die Hälften der correspondirenden Wellenlängen des H′-Spectrums, welche namentlich von Dr. B. Hasselberg in Pulkova in den Jahren 1882, insbesondere aber **1883** und 1884 mit mustergiltiger Genauigkeit und Sorgfalt gemessen worden sind. Siehe:

Mém. de l'acad. St. Pétersburg, „Untersuchungen über das II. Spectrum des Wasserstoffes", (1. Abhandlung 1882), **2. Abhandlung** 1883 und „Zusatz zu den Untersuchungen etc." 1884

Sie sind in den Tafeln durch das Symbol: $\frac{H'}{2}$ angedeutet.

Endlich sei noch bemerkt, dass die brechbarste Section des Wasserspectrums von $\lambda = 2448 \cdot 4$ bis $2268 \cdot 0$, so wie die am wenigsten brechbare Section desselben von $\lambda = 3673 \cdot 3$ bis $4265 \cdot 0$ so schwach sind, dass die Professoren Liveing und Dewar die photographische Platte fünf, sage fünf Stunden lang exponiren mussten, um die betreffenden Linien messen und mehrere der von mir vorhergesagten Linien nachweisen zu können.

Die Beobachtungsfehler dieser Messungen sind daher auch grösser als die der übrigen, welche zumeist höchstens 0·2 bis 0·3 betragen dürften. Diese Umstände erklären das Auftreten einiger Lücken bei den einzelnen Kriterien entsprechenden Vergleichungen, welche durch zu schwache, nicht mehr messbare Strahlen verursacht werden, deren Existenz übrigens durch die gleichzeitige Befriedigung anderer Kriterien sichergestellt ist.

Spectralanalyse des Kadmiums.

Die Linien, beziehungsweise die Strahlen des Kadmiumspectrums lassen sich in sechs Gruppen eintheilen, deren Wellenlängen ähnlich wie jene des Magnesiums und des Kohlenstoffes durch ihre rhytmischen Beziehungen zu den Wellenlängen des **Wasserdampfes**, und in mehreren Fällen auch zu jenen des Hydrogens und des Oxygens charakterisirt werden können.

Die I. Gruppe der Kadmiumstrahlen

ist:

$\lambda =$ **6742** Kirchhoff,
6740 Huggins
6726·5 Kirchhoff, Wahrscheinlicher Werth. Siehe Anmerkung [1].
6468 Kirchhoff,
(6466? breit, Thalén; scheint um fast zwei Einheiten zu klein zu sein).
6462 Huggins,
*) **6056·5** Thalén,
*) **5958** Huggins.

Anmerkung [1]. Kayser in seinem Lehrbuche Spectralanalyse (1883), Seite 254 gibt für diesen Strahl: $\lambda = 6726$, British Association Report 1884 (pag. 368) dagegen: $\lambda = 6727$.

Jede Wellenlänge λ dieser Gruppe geht durch Multiplication mit $\frac{2}{3}$ in eine Wellenlänge $\lambda' = \frac{2}{3}\lambda$ über, welche mit Hilfe der in der Einleitung zu meiner Schrift über das Magnesium und den Kohlenstoff (diese Berichte 1887), S. 4 sub III und S. 5 sub VI angeführten Kriterien, wenn dort λ' für λ genommen wird, als

eine der primären Substanz „c“ in demselben chemischen Zustande wie im Oxygen oder im Magnesium (aber in einer anderen physikalischen Modification) angehörige Wellenlänge erkannt und nachgewiesen werden kann.

Es ist nämlich $\frac{3}{5}\lambda'$ eine Wellenlänge des Wasserspectrums, welche von dem innerhalb des Wasserdampfes im Oxygen vorkommenden primären Stoffe „c“ herrührt, also eine Wellenlänge der Gruppe (H_2O, O, O′, O″, c) (Hauptkriterium!). Ferner ist $\frac{5}{8}\lambda'$ eine Wellenlänge der Gruppe (H_2O, O, O′, O″) des Wasserspectrums, welche von der Substanz $O'' = b_4 c_5$, die in dem Stoffe $O' = b_4 O''_5$ innerhalb des Oxygens $O = H'.O'$ im Wasserdampfe vorkommt, erzeugt wird (2. Kriterium!).

Endlich ist $\frac{2}{3}\lambda'$ eine jener Wellenlängen des **Wasserspectrums**, in welche sämmtliche Wellenlängen des Oxygens (ähnlich wie jene des Hydrogens) durch Multiplication mit $\frac{2}{3}$, dem mittleren Condensationsfactor des Oxygens und des Hydrogens bei ihrer Verbindung zu Wasserdampf verwandelt werden (3. Kriterium!).

Die Tafel I. gibt eine Übersicht dieser charakteristischen Beziehungen. Die 1. Colonne enthält die Wellenlängen λ der I. Gruppe, die 2. die ihnen harmonisch entsprechenden Wellenlängen der „c“-Strahlen; die 3. und 4., die 5. und 6., endlich die 7. und 8. Colonne geben einen Einblick in den Grad der Genauigkeit, mit welcher die Wellenlängen der 2. Colonne, beziehlich das 1., 2. und 3. Kriteriums der „c“-Strahlen befriedigen.

Die **fett** gedruckten Wellenlängen der 1. Colonne, welche sämmtlichen Kriterien mit grosser Genauigkeit genügen, sind für die Existenz der Gruppe in erster Reihe beweisend. Der Kadmiumstrahl $\lambda = 6740$ (Huggins), welcher nur das 1. und 3. Kriterium erfüllt, führt mittelst des 2. Kriteriums zu einer neuen äusserst schwachen bis jetzt noch nicht beobachteten Linie des Wasserdampfes bei 2808·3. Der Kadmiumstrahl *6056·5 (Thalén) ist ein empirischer Knoten- oder Verzweigungsstrahl der I. und II. Gruppe. Auch der Kadmiumstrahl bei 5958

(Huggins) kann als ein Knotenstrahl der ersten zwei Gruppen angesehen werden; doch scheint es mir wahrscheinlicher, dass er nur einer von zwei schwachen und sehr nahen Strahlen ist, welche den nebligen Kadmiumstrahl Thalén's bei 5957·5 bilden und ungefähr die Wellenlängen 5958 und 5957·5 besitzen, die beziehlich zur I. und zur II. Gruppe gehören. Denn während $\lambda = 5958$ den Kriterien der I. Gruppe vortrefflich genügt, befriedigt $\lambda = 5957 \cdot 5$ besser die Mehrzahl der Kriterien der II. Gruppe (siehe diese). Die Wellenlänge $\lambda = 6466$? des **breiten** Kadmiumstrahles Thaléns, welcher offenbar dem Kirchhoff'schen Strahle $\lambda = 6468$ entspricht, scheint um fast zwei Einheiten zu klein zu sein, da Kirchhoffs $\lambda = 6468$ die drei Kriterien der I. Gruppe trefflich befriedigt, während Thaléns $\lambda = 6466$ dem 1. oder Hauptkriterium und dem 3. Kriterium nicht genügt.

„Das Kadmium enthält also nach meinem bekannten Fundamentaltheoreme den primären Stoff „*c*" in einem gegen seinen Zustand im Oxygen und im Magnesium im Verhältnisse von 3 : 2 dilatirten chemischen Zustande."

Die II. Gruppe der Kadmiumstrahlen

enthält die Strahlen (respective die Linien):

$\lambda = 6438$ sehr stark, Thalén,
*) **6056·5** Thalén (Knotenstrahl der I. und II. Gruppe),
6004 Huggins (6003·5 Thalén),
5957·5 neblig, Thalén,
5913·5 Mittelwerth von { 5914 Huggins, 5913 Thalén,
5790 neblig, Thalén,
5687 neblig, „
5489 neblig, „
5471 neblig, „
{ **5379** Kirchhoff,
{ 5378 breit, neblig, Thalén,
{ 5377 stark Huggins, Mascart,
{ **5339** Kirchhoff,
{ (5337·5 sehr breit, neblig, Thalén),
**) { 5337 Kirchhoff (Knotenstrahl der II. und IV. Gruppe),
5304·5 Thalén (5304 Huggins),
** 5153 Thalén, Huggins (Knotenstrahl der II. und IV. Gruppe),

} **5086** (besser als 5085 Thalén's),
} 5084 Mascart,
4799·0 Hartley und Adeney.

Die Wellenlängen λ der obigen Gruppe gehen durch Multiplication mit dem Factor: $\frac{2}{3}$ in Wellenlängen: $\lambda' = \frac{2}{3}\lambda$ über, welche den, in meiner „Mathem. Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle“ auf S. 3 unter II und S. 5 und VI angegebenen Kriterien für die zur Condensationsform „(H, *b*)“ des primären Elementes „*b*“ gehörigen Wellenlängen genügen, also eine Specialgruppe jenes Complexes von Wellenlängen bilden, die überhaupt von der primären Substanz „*b*“ bei demselben chemischen Zustande wie im Hydrogen in verschiedenen physikalischen Modificationen hervorgebracht werden können. Jeder Wellenlänge λ' der Condensationsform „(H, *b*)“ entsprechen nämlich rhythmisch vier Wellenlängen: $\frac{4}{5}\lambda'$, $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda'$, $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda'$ und $\frac{2}{3}\lambda'$ des Wasserspectrums, und zwei Wellenlängen: $\frac{46}{41}\lambda'$ und $\frac{70}{59}\lambda'$ des Oxygenspectrums, welche zur 2. und 3. der vorhergehenden Wellenlängen des H_2O-Spectrums in näherer Beziehung stehen.

1. $\frac{4}{5}\lambda'$ ist eine, der Condensationsform (H_2O, H, *b*) des primären Elementes „*b*“ in dem Zustande wie im Hydrogen des Wasserdampfes angehörige Wellenlänge des Wasserspectrums (1. oder Hauptkriterium!).

2. $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda'$ ist eine Wellenlänge, welche der Condensationsform „(H_2O, O, O′, *b*) des primären Elementes „*b*“ in der Componente $O' = b_4 O''_5$ des Oxygens innerhalb des Wasserdampfes zukommt (2. Kriterium!), während

2α. $\frac{46}{41}\lambda'$ eine Wellenlänge ist, welche von der Condensationsform „(O, O′, *b*)“ von „*b*“ innerhalb der Componente O′ des freien Oxygens $O = H'O'$ unter geeigneten physikalischen Umständen hervorgebracht werden kann (1. Nebenkriterium!).

3. $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda'$ ist eine Wellenlänge, welche zur Condensationsform „$(H_2O, O, O'. O'', b)$“ gehört, also von der primären Substanz „b“ in dem Zustande, in dem sie sich in $O'' = b_4c_5$, mit diesem Stoffe in $O' = b_4O''_5$ und mit dem letzteren im Oxygen des Wasserdampfes befindet, erzeugt werden kann (3. Kriterium!), während

3 α. $\frac{70}{59}\lambda'$ eine Wellenlänge ist, welche der primäre Stoff „b“ in dem Zustande „(O, O', O'', b)“ erregen kann, in welchem er in der Componente $O'' = b_4c_5$, direct mit „c“ verbunden, in dem Stoffe $O' = b_4O''_5$ innerhalb des freien Oxygens $O = H'O'$ vorkommt (2. Nebenkriterium!). Endlich ist

4. $\frac{2}{3}\lambda'$ eine jener Wellenlängen des Wasserspectrums, in welche die Wellenlängen des Hydrogens, also auch die der Condensationsform „(H, b)“, durch Multiplication mit $\frac{2}{3}$ (dem mittleren Condensationsfactor des Hydrogens bei seiner Verbindung mit dem Oxygen zu Wasserdampf) verwandelt werden können.

Die Strahlen λ der II. Gruppe haben somit den Charakter von Heliumstrahlen, und werden von dem primären Stoffe „b“ in jenem chemischen Zustande erzeugt, in welchem er nach Dissociation des Hydrogens, unter gleichzeitiger Ausdehnung des letzteren im Verhältnisse von 2 : 3 auftritt; wobei nach meinem Fundamentaltheoreme die Wellenlängen der Gruppe (H, b) in demselben Verhältnisse 2 : 3 vergrössert und dadurch in solche des Heliums transformirt werden.

Die Tafeln II, IIa, IIb, IIc, von welchen die drei letzteren mit der ersten derart zusammenhängen, dass ihre ersten Colonnen mit der zweiten Colonne der Tafel II identisch sind, zeigen, in welcher Weise die oben angeführten Kriterien von den Strahlen der in Rede stehenden Gruppe befriedigt werden, und lassen insbesondere erkennen, dass die **fett** gedruckten Wellenlängen für die Existenz dieser Gruppe vor allen anderen massgebend sind.

Der Strahl $\lambda = 6056{\cdot}5$ (Thalén) ist ein Verzweigungsstrahl der I. und II., die Strahlen $\lambda = 5387$ (Kirchhoff) und 5153 (Thalen, Huggins) sind dagegen Verzweigungsstrahlen

der II. und IV. Gruppe. Thalén's $\lambda = 5085$ scheint nur die Mitte von zwei sehr nahen, zu einer einzigen starken Linie verschwimmenden Kadmiumlinien bei $\lambda = 5086$ und $\lambda = 5084$ zu sein,[1] da die letzteren die drei ersten Kriterien der *Cd*-Strahlen der II. Gruppe mit grosser Genauigkeit befriedigen. Ähnliches gilt von den nebligen Linien Thalén's bei $\lambda = 5489$ und 5471.

„Das Kadmium enthält nach dem Obigen den primären Stoff „*b*“ des Hydrogens in dem chemischen Zustande, wie im Helium; in dem Zustande also, in welchen er geräth, wenn sich das Hydrogen unter gleichzeitiger Ausdehnung im Verhältnisse von 2 : 3 bei hinreichend erhöhter Temperatur (und wohl auch bei gleichzeitig entsprechend vermindertem Drucke) dissociirt.“

Die III. Grupe der Kadmiumstrahlen

umfasst die Strahlen (respective die Linien):

$\lambda =$ * **4414·5** Hartley und Adeney } Knotenstrahlen der III. und IV. Gruppe,
* 4415·2 „ „ „ }
* **3986** Mascart }
3976·3 Hartley und Adeney,
3974·5 „ „ „
3940·0 „ „ „
3851·0 „ „ „
3810·0 „ „ „
3682·6? „ „ „
3611·8 stark, Hartley und Adeney.
3609·6 sehr stark, Hartley und Adeney,
3608 Mascart,
3535·0 Hartley und Adeney,
3466·8 stark, Hartley und Adeney.
3465·4 sehr stark, Hartley und Adeney,
3402·9 sehr stark „ „ „
3384·7 Hartley und Adeney,
3288 Mascart,
** 3233·6 Hartley und Adeney; Knotenstrahl der III. und V. Gruppe.

Die Wellenlängen λ dieser Strahlen gehören zur Gruppe (H, *b*), also zu jener Condensationsform der primären Substanz „*b*“, in welcher sich dieselbe im freien Hydrogen und neben anderen Condensationsformen auch im Magnesium etc. befindet.

---

[1] Falls Mascart's 5084 nicht bloss eine fehlerhafte Bestimmung der Wellenlänge 5086 ist.

Sie genügen nämlich (siehe die Tafeln III, III*a*, III*b* und III*c*) mehr oder weniger vollständig den schon oben bei Discussion der II. Gruppe (für die dortigen Wellenlängen λ') ausführlich angegebenen Kriterien, welche sich kurz und übersichtlich durch die symbolischen Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \frac{4}{5}\,(\mathrm{H}, b) = (\mathrm{H_2O}, \mathrm{H}, b) \text{ Wasserspectrum (1. oder Hauptkriterium)} \\ \frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\,(\mathrm{H}, b) = (\mathrm{H_2O}, \mathrm{O}, \mathrm{O}', b) \text{ Wasserspectrum (2. Kriterium)} \\ \frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\,(\mathrm{H}, b) = (\mathrm{H_2O}, \mathrm{O}, \mathrm{O}', \mathrm{O}'', b) \text{ Wasserspectrum (3. Kriterium)} \\ \frac{2}{3}\,(\mathrm{H}, b) = (\mathrm{H_2O}, \mathrm{H}) \text{ Wasserspectrum (4. Kriterium)} \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} \frac{46}{41}\,(\mathrm{H}, b) = (\mathrm{O}, \mathrm{O}', b) \text{ Oxygen (1. Nebenkriterium)} \\ \frac{70}{59}\,(\mathrm{H}, b) = (\mathrm{O}, \mathrm{O}', \mathrm{O}'', b) \text{ Oxygen (2. Nebenkriterium)} \end{array}\right\}$$

darstellen lassen.

Die Wellenlängen λ der 1. Colonnen der obigen Tafeln, welche die vier ersten Kriterien gleichzeitig befriedigen, somit die Existenz der III. Gruppe durch ihre rhythmischen Beziehungen zu den Wellenlängen des Wasserspectrums vor allen anderen beweisen, sind durch **fetten** Druck hervorgehoben.

Die Strahlen $\lambda = 4414{\cdot}5,\ 4115{\cdot}2,\ 3986$ verbinden als empirische Knoten- oder Verzweigungsstrahlen die III. und IV., der Strahl $\lambda = 3233{\cdot}6$ die III. und V. Gruppe der Kadmiumstrahlen.

„Das Kadmium enthält also den primären Stoff „*b*" in demselben Zustande, in welchem er auch im freien Hydrogen vorkommt, jedoch in einer anderen physikalischen Modification."

Die IV. Gruppe der Kadmiumstrahlen

besteht aus den nachstehenden Strahlen:

$\lambda =$	* **5337**	Kirchhoff,	empirische Knotenstrahlen der IV. und
	* **5153**	Huggins,	II. Gruppe,
	4798 stark	Huggins.	

{	**4677·6** +	stark Liveing und Dewar,
{	4676·7	Hartley und Adeney,
{	**4416**	Huggins,
{	(4415·5	Thalén),
**	4414·5	{ Hartley und Adeney; empirischer Knotenstrahl der IV. und III. Gruppe,
	4215·3	„ „ „
	4158·0 ?	„ „ „
	4141·0	„ „ „
	4127·4	„ „ „
**	4115·2	{ „ „ „ empirischer Knotenstrahl der IV. und III. Gruppe,
	3987·6	„ „ „
**	**3986**	Mascart,
	3498·2	Hartley und Adeney.

Dieselben sind „*c*"-Strahlen, welche dem primären Stoffe „*c*" in demselben chemischen Zustande, in welchem er im Oxygen[1] vorkommt, angehören, und als solche durch ihre rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum erkannt und nachgewiesen werden können. Siehe **Tafel IV!** Ihre Wellenlängen λ werden nämlich durch Multiplikation mit den Faktoren: $\frac{3}{5}$, $\frac{5}{8}$ und $\frac{2}{3}$ auf entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums: $\frac{3}{5}\lambda$, $\frac{5}{8}\lambda$ und $\frac{2}{3}\lambda$ reducirt, erfüllen also in der That die für „*c*"-Strahlen charakteristischen Bedingungen, welche sich kurz durch die symbolischen Gleichungen:

$$\frac{3}{5}(c) = (H_2O, O, O', O'', c) \quad — \text{(1. oder Haupt-Kriterium;}$$

$$\frac{5}{8}(c) = (H_2O, O, O', O'') \quad — \text{(2. Kriterium!)}$$

$$\frac{2}{3}(c) = (H_2O, O) \quad — \text{(3. Kriterium!)}$$

ausdrücken lassen. Die physikalische Modification der chemischen Condensationsform „*c*" im Kadmium scheint jener im Oxygen ähnlich zu sein, da 4 „*c*"-Strahlen des Kadmiums $\lambda = 4476{\cdot}7$, 4416, 4414·5 und 4158·0 (?) mit den entsprechenden „*c*"-Strahlen des Oxygens nahezu vollständig übereinstimmen.

---

[1] und im Magnesium.

Die in Rede stehende Gruppe hängt durch die Strahlen $\lambda = 5337$, 5153 mit der II., durch die Strahlen $\lambda = 4414{\cdot}5$, 4115·2 und 3986 dagegen mit der III. Gruppe zusammen.

Die Wellenlängen λ jener Strahlen, welche alle 3 Kriterien in vollkommen befriedigender Weise erfüllen, also für diese Gruppe besonders charakteristisch sind, wurden auch hier durch fetten Druck ausgezeichnet.

„Das Kadmium enthält hiernach die primäre Substanz „*c*" auch noch in demselben **chemischen Condensationszustande** wie im Oxygen und im Magnesium, und in einer **physikalischen** Modification, welche jener innerhalb des Oxygens analog ist."

Die V. Gruppe der Kadmiumstrahlen

(siehe die Tafeln V, Va, Vb, und Vc!)

ist sehr reichhaltig. Ihre Wellenlängen sind nach Hartley und Adeney:

$\lambda =$		$\lambda =$	
3285·3		**3123·6**	
3282·9		3120·9	
3276·4		**3117·8**	ziemlich stark,
3264·1	nebelig,	3012·0	
3260·2	stark,	3095·0	stark,
3251·8		3590·5	
3249 5	stark,	**3087·7**	
* 3233·6	empir. Knotenstrahl d. III. u. V. Gruppe,	**3084 3**	stark,
		3080·2	
3222·6		**3076·6**	
3219·9		3073·2	
3216·0		**3067·8**	ziemlich stark,
3211·8		3064·0	stark,
3200·6		3058·4	ziemlich stark,
3196·8		3052·3	ziemlich stark,
3194·9		**3048·2**	ziemlich stark,
3185·1	stark,	**3034 9**	
3181·5		**3023·8**	
3176·1	+ ?	3016·1	—
3172·9	stark,	**3013·8**	
3161·0	stark,	3002·5	
3156·6		2994·8	
3152·7		** 2986·1	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
3132·5			
3129·4	stark,		

	λ =	
	2979·9	stark,
	2970·2	
**	2964·5	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2951·4	
	2947·1	ziemlich stark,
**	2909·9	empir. Knotenstrahl d V. u. VI. Gruppe,
	2880·1	stark,
**	**2868·0**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2833·0	
	2832·3	
**	**2807·3**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	2804·0	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2774·5	
	2766·5	
**	2763·1	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	**2726·9**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	2706·0	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	2677·2	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	2645·4	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2632·3	
	2630·2	
	2618·0	
	2614·0	

	λ =	
**	2611·0	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2600·8	
**	2598·8	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2574·2	Mascart; empirischer Knotenstrahl der V. und VI. Gruppe,
**	2563·2	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2551·6	
**	2547.2	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2499·6	+
**	2488·2	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	2469·3	ziemlich stark, empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe.
**	2376·6	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2329·5	stark,
	2313·6	sehr stark, breit.
	2313·5	Cornu,
**	2288·9	Hartley etc., sehr stark, breit, empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
**	2288·5	Cornu, empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2268·6	
	2265·9	sehr stark, breit,
**	2227·0	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
	2206·2	
	2111·5	

Die vorstehenden Zahlen λ stimmen fast vollständig mit entsprechenden Wellenlängen des Wasserspectrums überein. Werden sie mit $\frac{5}{4}$ multiplicirt, so gehen sie in Zahlen: $\frac{5}{4}\lambda = \lambda'$ über, welche unverkennbar die charakteristischen Merkmale der Wellenlängen der Gruppe: (H, *b*) besitzen. Sie gehören also der sehr ausgedehnten Gruppe von Wellenlängen: (H_2O, H, *b*) an, welche die primäre Substanz „*b*“ in dem chemischen Zustande, in dem sie sich im Hydrogen des Wasserdampfes befindet, unter

geeigneten physikalischen Umständen zu erzeugen vermag. Die **Tafeln** V, V *a*), V *b*), V *c*), welche eigentlich nur eine einzige, mehrfach verzweigte Tafel bilden, indem die 1. Colonnen der Tafeln V *a*), V *b*), V *c*) mit der 3. Colonne der Tafel V identisch sind, geben ein klares Bild der nach Zahl und Art merkwürdigen Übereinstimmungen, welche die vorliegende Gruppe aufweist, wenn man ihre Wellenlängen mittelst der oben angedeuteten, im Folgenden der grösseren Deutlichkeit wegen übersichtlich zusammengestellten Kriterien prüft. Die Wellenlängen, welche in diesen Tafeln die besten Übereinstimmungen aufweisen, sind **fett** gedruckt.

Übersicht der Kriterien der V. Gruppe.

*) $Cd\,\lambda = (H_2\,O,\ H,\ b)$ Wasserspectrum (1. oder Hauptkriterium).

$\lambda' = \frac{5}{4}\lambda = (H,\ b)$ Hydrogen.

---

*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\,\lambda' = (H_2O,\ O,\ O',\ b)$ Wasserspectrum (2. Kriterium).

$\frac{46}{41}\,\lambda' = (O,\ O',\ b)$ Oxygen.

---

*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\,\lambda = (H_2O,\ O,\ O',\ O'',\ b)$ Wasserspectrum (3. Kriterium).

$\frac{70}{59}\,\lambda = (O,\ O',\ O'',\ b)$ Oxygen.

---

*) . . . . $\frac{2}{3}\,\lambda' = (H_2O, H)$ Wasserspectrum (4. Kriterium).

Unter den Strahlen der V. Gruppe kommt ausser dem bereits bei der III. Gruppe erwähnten empirischen Verzweigungsstrahle 3233·6 eine Reihe von Strahlen vor, deren Wellenlängen:

2986·1•,	2964·5•,	2909·9•,	2868·0,	2807·3•,
2804·0•,	2763·1,	2726·9•,	2706·0•,	2677·2,
2645·4(—),	2611·0(—),	2598·8(—)	**2574·2**,	2563·2(—),
2547·2(—),	2488·2(—),	2469·3,	2376·6•,	**2288·9**,

2227·0 (—), sowohl den Kriterien dieser, als auch jenen der folgenden VI. Gruppe mehr oder weniger vollständig genügen, mithin empirische **Knotenstrahlen** der V. und VI. Gruppe sind. Die Wellenlängen 2574·2 (Mascart), 2288·9 (Hartley etc.) entsprechen auf den Photographien bestimmten Stellen sehr breiter und starker Linien. $\lambda = 2469{\cdot}3$ ist eine ziemlich starke Linie. Die rechts durch kurze Striche (—) und durch Punkte • hervorgehobenen Wellenlängen gehören nach Hartley und Adeney zu kurzen, beziehlich zu sehr kurzen Linien.

Die meisten dieser Strahlen dürften nur scheinbare Knotenstrahlen, in Wirklichkeit aber entweder Doppelstrahlen (Strahlenpaare) sein, von welchen der eine Strahl der V., der andere dem letzteren sehr nahe Strahl dagegen der VI. Gruppe angehört; **oder** aber solche Strahlen, welche sich nach noch genaueren Messungen der Wellenlängen des Kadmiums, des Wasserdampfes und der übrigen Vergleichsspectren als nur zu der einen der beiden Gruppen [so wahrscheinlich 2807·3, 2726·9, 2488·2, 2376·6, zur V. und 2909·0, 2804·0, 2706·0, 2677·2, 2611·0, 2598.8, 2574·2, 2563·2 zur VI. Gruppe] gehörig erweisen dürften.

Der Strahl 3176·1+, und die Strahlen 3402·9, 3288, welche bei der III. Gruppe angeführt wurden, gehören nach den Kriterien wahrscheinlich auch zur V. Gruppe, obschon sie bis jetzt unter den Strahlen des Wasserspectrums (wohl ihrer Schwäche wegen) nicht beobachtet wurden, also das 1. Kriterium nicht befriedigen.

„Das Kadmium enthält somit das primäre Element „*b*“ auch in jener chemischen Condensationsform, in welcher es sich im gebundenen Hydrogen des Wasserdampfes befindet; zugleich ist die physikalische Modification, in welcher diese Condentionsform von „*b*“ im Kadmium vorkommt, jener innerhalb des Hydrogens im Wasserdampfe sehr ähnlich.“

Von besonderer Bedeutung für die Structur des Kadmiums und von grosser Wichtigkeit als Ausgangspunkt für neue Untersuchungen, welche auf die Structur der bisherigen Elemente ein ungeahntes Licht werfen (siehe die Einleitung), ist die

VI. Gruppe der Kadmiumstrahlen.

Sie besteht aus den Strahlen:

λ = (beobachtet von Hartley u. Adeney).	
3209·0	
3177·9	
* **2981.6**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* 2964·5	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Grnppe,
* **2509·9**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* **2868·0**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2836·1	ziemlich stark,
* 2832·3	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* 2807·3	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* **2804·0**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2779·8	
* 2763·1	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2747·7	sehr stark, breit,
2743	Mascart,
* 2726·9	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* 2706·	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* **2677·2**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2658·5	
2649·4	
2645·4	
2639·7 +	
2639·5 —	
2635·3	
2632·7	
2629·1	
2624·8	
* **2611·0**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe.
* **2598·8**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2595·3	

λ = (beobachtet von Hartley u. Adeney).	
2592·0	
2587·8	
85·0	
25 * **2574·2**	Mascart; empir. Knotenstrahl der V. u. VI. Gruppe,
2572·2	sehr stark, breit,
* **2563·2**	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2557·4	
2555·0	
* 2547·2	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2544·5	
* 2488·2	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
* 2469·3	ziemlich stark: empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2418·5	
2377·3	
* 2376·6	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2321·6	Hartley etc., sehr stark,
2321·1	Cornu,
2318	Mascart,
2312·5	auf die Angström'sche Scala reducirter Werth von L. Bell's: 2312·83 Rowland's Scala,
2307·0	stark,
2288·9 sehr stark, breit, (2288·5 Cornu),	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
2249·2	
2241·4	ziemlich stark,
* 2227·0	empir. Knotenstrahl d. V. u. VI. Gruppe,
(2217·1	? Mascart),
2196·4	stark, breit,
2194·5	Cornu,
2146 8	stark, breit,
2144·1	Cornu.

Ihre Wellenlängen λ werden durch Multiplication mit $\frac{7}{6}$ in Wellenlängen $\lambda' = \frac{7}{6}\lambda$ transformirt, welche zur Gruppe (H_2O, H, *b*) gehören und als solche mittelst der hiefür geltenden Kriterien erkannt und nachgewiesen werden können. Die betreffenden Kriterien wurden bereits bei der Discussion der vorhergehenden Gruppe benützt und dort übersichtlich zusammengestellt, so dass wir nur dort λ' für λ, λ'' für λ' zu schreiben brauchen, um sie den jetzigen Verhältnissen anzupassen.

Die Kriterien der VI. Gruppe lauten hiernach:

$\frac{7}{6}$ Cd $\lambda = (H_2O, H, b)\ \lambda'$ Wasserspectrum (1. oder Hauptkiterium!)

* $\frac{5}{4}\lambda' = (H, b)\ \lambda''$ Hydrogen.

---

* $\frac{23}{32} \cdot \frac{46}{41}\lambda'' = (H_2O, O, O', b)$ Wasserspectrum (2. Kriterium!)

$\frac{46}{41}\lambda'' = (O, O', b)$ Oxygen.

---

* $\frac{21}{32} \cdot \frac{70}{59}\lambda'' = (H_2O, O, O'\ O'', b)$ Wasserspectrum (3. Kriterium!)

$\frac{70}{59}\lambda'' = (O, O', O'', b)$ Oxygen.

---

* $\frac{2}{3}\lambda'' = (H_2O, H)$ Wasserspectrum (4. Kriterium).

Die zur Prüfung der Strahlen (Wellenlängen): λ mittelst der obigen Kriterien erforderlichen Vergleichungen findet man in den **Tafeln:** VI, VI *a*), VI *b*) und VI *c*) übersichtlich durchgeführt. Die Tafeln VI *a*), VI *b*) und VI *c*) sind bloss drei verschiedene Fortsetzungen der Tafel VI, indem die ersten Colonnen jener mit der vierten Colonne der letzteren übereinstimmen. Die specielle Einrichtung der einzelnen Tafeln ist für jeden aufmerksamen Leser leicht verständlich; bedarf also keiner weiteren Erläuterung. Die **fett** gedruckten Zahlen sind auch hier die-

jenigen, welche den meisten Kriterien (mit Einschluss des Hauptcriteriums) sehr gut genügen, oder vielmehr diejenigen, für welche sich die betreffenden Nachweise mittelst des zur Zeit bekannten Beobachtungsmateriales am besten führen lassen. Die zumeist wohl nur scheinbaren Knotenstrahlen der VI. und V. Gruppe sind bereits bei der Discussion der letzteren ausführlich besprochen worden.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass die bei einzelnen Wellenlängen rechts beigefügten Zeichen: + oder — andeuten, dass die wahren Werthe derselben mit Rücksicht auf die Criterien beziehungsweise grösser oder kleiner sein dürften.

„Die obige Discussion lehrt, dass das Kadmium nach meinem bekannten Fundamentaltheoreme die primäre Substanz „*b*" auch noch in einem chemischen Zustande enthält, in welchem sie $^7/_6$ mal so condensirt ist, als in dem der vorhergehenden Gruppe (V) entsprechenden Zustande, d. h. $^7/_6$ mal so stark als im Hydrogen des Wasserdampfes. Diese Condensationsform ist sonach die stärkste unter allen Condensationsformen, in welchen „*b*" überhaupt im Kadmium vorkommt; und das Element „*b*" bildet in diesem Zustande gewissermassen den Kern, an welchen und um welchen herum sich die übrigen Condensationsformen der primären Elemente „*b*" und „*c*" bei der Bildung des Hadmiums gelagert haben."

Fassen wir nun alle bisherigen Resultate zusammen, so erhalten wir als Gesammtergebnis unserer Spectralanalyse des Kadmiums den nachstehenden Befund.

„Das Kadmium ist ein chemisch zusammengesetzter Körper, welcher bei den uns bis jetzt bekannten chemischen Processen die Rolle eines Radicales spielt. Dasselbe enthält auf Grund der Analyse seines zur Zeit bekannten Linienspectrums das primäre Element „*c*" des Oxygens und Magnesiums in zwei — und das primäre Element „*b*" des Hydrogens in vier verschiedenen chemischen Zuständen; und zwar

I. das primäre Element „*c*"

α) in dem nämlichen chemischen Zustande wie im Oxygen, im Magnesium und Kohlenstoffe, und in einer physikalischen

Modification, welche jener innerhalb des Oxygens ähnlich ist; es emittirt in diesem Zustande die Kadmiumstrahlen der IV. Gruppe;

β) in einem gegen den vorhergehenden im Verhältnisse 3 : 2 dilatirten Zustande, in welchem es die Kadmiumstrahlen der I. Gruppe erzeugt;

II. das primäre Element „*b*“

α) in dem Zustande wie im „Helium“, d. h. in demjenigen Zustande, in welchen es geräth, wenn sich das Hydrogen $H = ba_4$ bei hinreichend hoher Temperatur (allenfalls auch noch bei gleichzeitig entsprechend vermindertem Drucke) unter Ausdehnung im Verhältnisse von 2:3 zu dissociiren beginnt; es strahlt in diesem Zustande innerhalb des Kadmiumdampfes die Gruppe II aus;

β) in der nämlichen chemischen Condensationsform, in welcher es sich im freien Hydrogen befindet, jedoch in einer andern physikalischen Modification, in welcher es die Strahlengruppe III hervorbringt;

γ) in derselben chemischen Condensation wie im gebundenen Hydrogen des Wasserdampfes und in einer sehr ähnlichen physikalischen Modification, welcher im Kadmiumdampfe die Strahlen der Gruppe V ihr Dasein verdanken; endlich

δ) in einer $^7/_6$ mal so starken Condensation als unter γ), die Strahlen der VI. Gruppe innerhalb des Kadmiumdampfes erzeugend. In dieser relativ stärksten Verdichtung bildet es gewissermassen den Kern, an welchen und um welchen herum sich die übrigen Condensationsformen der primären Elemente „*b*“ und „*c*“ bei der ursprünglichen Entstehung des Kadmiums unter Umständen gelagert haben, welche uns der Zeit noch gänzlich unbekannt sind.“

Die unter I α) angeführte primäre Substanz „*c*“, sowie die drei unter II α), II β), und II γ) erwähnten Condensationsformen der primären Substanz „*b*“ kommen (jedoch offenbar in geringeren Gewichtsmengen) auch im Magnesiumdampfe vor und erklären die nahe (besonders von Prof. W. N. Hartley betonte)

Verwandtschaft zwischen dem Kadmium und dem Magnesium (Vergleiche die „Mathem. Spectralanalyse des Magnesiums etc.“ 1887 in diesen Berichten).“

Schlussbemerkungen.

1. Ich habe bei meinen Spectralanalysen der Elemente vorzüglich das Wasserspectrum als Vergleichsspectrum benützt, weil dasselbe gegenwärtig in grosser Ausdehnung und mit grosser Genauigkeit bekannt ist. Die wahrscheinlichen Fehler der von Liveing und Dewar gemessenen Wellenlängen betragen 0·2 bis 0·3, nur bei äusserst schwachen und bei nebligen oder breiten Linien dürften sie mehr betragen; auch dürften die meisten nebligen (diffusen) Linien in Wirklichkeit nur Repräsentanten von doppelten oder gar mehrfachen Linien sein. Ähnliches gilt für die von Hartley und Adeney, sowie von Liveing und Dewar gemessenen Wellenlängen der ultravioletten Strahlen der Elemente. Da nun die Linien des Wasserspectrums dicht neben einander stehen, so liegt das Bedenken nahe, dass manche der Coïncidenzen oder nahen Übereinstimmungen zwischen den zu prüfenden Linien und den entsprechenden Linien des Wasserspectrums nur zufällige oder scheinbare, und nicht wirkliche sein könnten; denn je dichter die Linien eines Vergleichsspectrums (z. B. des Sonnenspectrums oder wie hier des Wasserspectrums) aneinander liegen, desto leichter kann es geschehen, dass aufs Gerathewohl hingeschriebene Wellenlängen oder hingezeichnete Linien mit einzelnen Wellenlängen, beziehlich Linien, des Vergleichsspectrums übereinstimmen, und die auf solche Vergleichungen gegründeten Schlüsse ihre Beweiskraft verlieren.

Wäre dieses Bedenken, welches ich gleich bei Beginn meiner Untersuchungen ins Auge gefasst und thunlichst berücksichtigt habe, ohne alle Einschränkung berechtigt, würde es keine Mittel oder Kriterien geben, die es ermöglichen würden, zufällige von wirklichen Coïncidenzen oder nahen Übereinstimmungen

a) zwischen beobachteten und anderen beobachteten,

b) zwischen berechneten und beobachteten, oder

c) zwischen zwei Reihen von, aus ganz verschiedenen Beobachtungsdaten durch Rechnung abgeleiteten Linien (Wellenlängen) —

zu unterscheiden, so würden die genauen und mühsamen Messungen des Sonnenspectrums, des Wasserspectrums, überhaupt aller aus dicht liegenden Linien bestehenden Spectren unnütz und die darauf verwendete Mühe und Sorgfalt zum Mindesten überflüssig sein, da man doch mit solchen Spectren nichts anzufangen vermöchte. Ja, wenn man berücksichtigt, dass die Spectra auch solcher Elemente, welche scheinbar nur wenige, oft weit von einander abstehende Linien besitzen, wahrscheinlich nur unvollständige Repräsentanten der wirklichen Spectra sind, welche aus stellenweise dicht aneinander stehenden, aber zumeist äusserst schwachen und daher mittelst der bisherigen Instrumente nicht erkennbaren Linien bestehen dürften, so muss man zugeben, dass fast der ganze so viel gepriesene Nutzen der Spectralanalyse illusorisch sein würde, wenn das obige Bedenken nicht behebbar wäre.

Zum Glücke ist dies nicht der Fall; und gerade meine Untersuchungen liefern schon jetzt und werden in ihrem weiteren Verlaufe noch mehr Mittel (Kriterien) liefern, welche geeignet sind, wirkliche Übereinstimmungen (auch für nur wenige Linien) mit grosser Wahrscheinlichkeit als solche zu erkennen und von blos zufälligen zu unterscheiden.

Da der Nachweis naturwissenschaftlicher Gesetze in letzter Instanz immer nur auf Übereinstimmungen beruht, sei es *a)* auf solchen zwischen den Daten zweier Beobachtungsreihen, oder *b)* zwichen Daten, welche aus einer Beobachtungsreihe gesetzmässig berechnet wurden und den Daten einer anderen Beobachtungsreihe, oder endlich *c)* zwischen Daten, welche aus zwei verschiedenen Beobachtungsreihen nach gewissen Regeln durch Rechnung abgeleitet wurden, — so kann eine bestimmte Reihe solcher Übereinstimmungen offenbar durch andere, mit ihr nach früher sichergestellten Gesetzen nothwendig zusammenhängende Reihen anderweitiger Übereinstimmungen geprüft und dadurch ihre reale Existenz mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden.

Je mehr solcher mit der zu prüfenden Reihe coordinirten Reihen von Übereinstimmungen (Kriterien) gleichzeitig befriedigt werden, desto höher ist der Grad der Wahrscheinlichkeit, dass die geprüfte Reihe nicht aus blos zufälligen, sondern aus wirklichen Übereinstimmungen bestehe.

Wo sich solche gesetzmässig coordinirte Reihen als Kriterien einer bestimmten zu prüfenden Reihe von Übereinstimmungen nicht angeben lassen (also insbesondere bei der Prüfung der selbst als Kriterien benützten Übereinstimmungen), kann, im Falle der Möglichkeit zahlreicher Reihen von Übereinstimmungen ähnlicher Art, der Nachweis der Nichtexistenz anderer, besserer Reihen von Übereinstimmungen derselben Gattung hinreichende Sicherheit gegen die blosse Zufälligkeit und Gewähr für die Wirklichkeit der geprüften Reihe von Übereinstimmungen bieten.

Besonders schlagend kann jedoch der Nachweis der Richtigkeit einer Reihe von nahen Übereinstimmungen geführt werden, wenn man durch minimale, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler vorgenommene Correcturen die nahen Übereinstimmungen in vollständige verwandeln kann, und wenn die letzteren durch spätere genauere Messungen nachträglich bestätigt werden (Experimentum crucis).

Endlich kann man noch, wenn die Zahl der einzelnen in der Reihe vorkommenden nahen Übereinstimmungen gross ist, die Wahrscheinlichkeitsrechnung zu Hilfe rufen, um sich schon auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmateriales von dem Grade der Wahrscheinlichkeit ihres nothwendigen und nicht blos zufälligen Auftretens zu überzeugen. Insbesondere kann man (bis auf Weiteres) mit Vortheil die von E. F. J. Love (gegenwärtig „Lecturer in the University of Melbourn“ in Australien) angegebene graphische Methode benützen. Siehe die verdienstliche und interessante Abhandlung Love's „On a method of discriminating real from accidental coïncidences between the lines of different spectra; with some applications“ 1 Plate (communicated by the Physical Society; read November 26, 1887) im „Philosophical Magazine 1888, p. 1—6“.

2. Um die rationalen Zahlen zu finden, welche in den von mir benützten Kriterien vorkommen, mussten die Wellenlängen

des Hydrogens und Oxygens mit den aufeinander folgenden rationalen Zahlen von den einfachsten $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, \frac{3}{5}, \frac{4}{5}$ etc. aufwärts multiplicirt und mit den Wellenlängen des Wasserspectrums, sowie untereinander verglichen werden. Zugleich wurden die etwaigen rationalen Beziehungen zwischen einzelnen Wellenlängen der verglichenen Spectra mittelst Kettendivision aufgesucht und die eventuell erhaltenen rationalen Zahlen auf ihre Eigenschaft als Reductionsfactoren an den übrigen Wellenlängen geprüft. Wenn sich nun als Ausbeute eines ganzen Stosses, voll von solchen Proberechnungen, trotz der mitunter sehr dicht aneinander liegenden Linien des Wasserdampfes, nur einige wenige rationale Reductionsfactoren ergaben, welche die zahlreichsten und (mit Bezug auf die Fehlergrenzen) genauesten Übereinstimmungen lieferten, wenn dann diese anfänglich nur mit einem sehr unvollständig bekannten Wasserspectrum durchgeführten Rechnungen bei der Vervollständigung des letzteren durch neue mir mitgetheilte Messungen glänzend bestätigt wurden, so war alle zunächst mögliche Garantie dafür geboten, dass die wenigen gefundenen rationalen Zahlen keinem Zufalle ihr Dasein verdanken, sondern wahrhaft charakteristische oder typische Zahlen für die Beziehungen der verglichenen Spectren und der zugehörigen Stoffe sind.

Ihre innere Bedeutung und Verwendung aber ergibt sich aus theoretischen Betrachtungen, welche zu den ersten Anfangsgründen einer neuen chemischen Dynamik gehören und den letzten, vielleicht nicht am wenigsten interessanten Theil meiner spectralanalytischen Mittheilungen bilden werden.

Sind auf diese Art die Kriterien festgestellt, welche für die im H, O und im H_2O-Dampfe vorkommenden Condensationsformen der primären Elemente charakteristisch sind, so ist die Möglichkeit geboten, eventuell die Zugehörigkeit einzelner Strahlengruppen in den Spectren gegebener Elemente zu bestimmten Condensationsformen der primären Elemente nachzuweisen oder wenigstens sehr wahrscheinlich zu machen. Denn, angenommen, die einem einzelnen Kriterium entsprechenden Übereinstimmungen seien für einzelne Strahlen nur zufällig gewesen, so ist es sehr wenig wahrscheinlich, dass dieselben Strahlen gleich-

zeitig auch noch ein zweites Kriterium mit demselben Grade von Genauigkeit befriedigen werden, und noch unwahrscheinlicher, dass sie einem dritten oder gar noch einem vierten Kriterium genügen. Die grösste noch zulässige Differenz zweier mit einander verglichener Zahlen, deren wahrscheinliche Fehler numerisch δ und δ' sind, beträgt hiebei numerisch $\delta+\delta'$; also 0·4 bis 0·6, wenn die beiderseitigen wahrscheinlichen Fehler δ und δ' höchstens 0·2 bis 0·3 betragen, wie dies bei meinen Vergleichungen wohl meistens der Fall ist, insoweit die Messungen von Liveing und Dewar, Hartley und Adeney, Hasselberg und Cornu in Betracht kommen.

Damit ist (soweit dies für das gegebene Beobachtungsmaterial überhaupt möglich ist) hinreichende Sicherheit für die Richtigkeit der auf solche Weise durchgeführten Spectralanalysen, wenn nicht in allen ihren Einzelnheiten, so doch in ihrem Gesammtergebnisse gegeben, eine Sicherheit, welche nur noch durch neue genauere Messungen, insoferne dieselben bessere Übereinstimmungen zur Folge haben, erhöht werden kann.

3. Die neben den rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum bestehenden rhythmischen Beziehungen, in welchen die zu Condensationsformen der primären Elemente gehörigen Wellenlängen zum H- und O-Spectrum stehen, sind nur in einzelnen Fällen mit als Kriterien benützbar; in den meisten Fällen sind sie Quellen für die Ermittelung noch unbekannter Wellenlängen solcher Condensationsformen der primären Elemente, welche im Hydrogen und Oxygen und in besonderen physikalischen Modificationen auch in anderen secundären Elementen vorkommen. Die so gewonnenen Wellenlängen bilden nicht blos eine wichtige Ergänzung der zur Zeit wirklich beobachteten, sondern bieten der Experimentalforderung zugleich auch eine Handhabe zur experimentellen Prüfung meiner Theorie, indem die ihnen entsprechenden Strahlen bei weiterer Vervollkommnung der Beobachtungsmittel und Beobachtungsmethoden theils direct im Hydrogen- und Oxygenspectrum, theils in den Spectren solcher Stoffe wirklich aufgefunden werden können, welche die betreffenden Condensationsformen in geeigneten physikalischen Modificationen enthalten. Siehe die Einleitung unter III.

Die Behauptung aber, dass Strahlen einer besonderen Condensationsform eines primären Elementes, welche in der einen physikalischen Modification wegen ihrer äusserst geringen oder verschwindenden Intensitäten nicht sichtbar sind, in einer anderen physikalischen Modification derselben Condensationsform gesehen oder photographisch sichtbar gemacht werden können, und umgekehrt, ist keine Hypothese, sondern der Ausdruck einer mechanischen Nothwendigkeit.

4. Die experimentelle und theoretische Spectralanalyse im weitesten Sinne ist ein Gebiet, in welchem die Chemie, die Physik und Astronomie (Astrophysik) einander innig berühren und bildet als solches einen Central- oder Knotenpunkt des gesammten Erkenntnis- und Wissensgebietes. Diese Stellung bringt es naturgemäss mit sich, dass so wie jeder wichtigere Fortschritt auf diesem Gebiete durch das Zusammenwirken der genannten Wissenschaften entsteht, so auch umgekehrt jede neue Entdeckung auf demselben wieder auf die Chemie, die Physik und die Astronomie zurückwirkt. Die Mathematik, welche, besonders im Gewande der Mechanik, die Naturwissenschaften immer mehr zu durchdringen berufen ist, hat hier die bedeutsame Aufgabe, Ordnung in die erdrückende Fülle von hochwichtigen physikalischen Constanten (Wellenlängen etc.) zu bringen, welche die Experimentalforschung zu Tage fördert, indem sie die geheimen Beziehungen aufsucht, welche in diesem Zahlenmeere verborgen sind, und deren innere mechanische Bedeutung ermittelt. Hier ist der Boden, auf welchem sich meine Forschungen bewegen. Hierher gehören als mathematische Experimente die mühsamen und zeitraubenden Proberechnungen, durch welche ich, anfangs vollkommen im Dunkeln herumtappend, dann immer klarer sehend, einen kleinen Theil der in dem Beobachtungsmateriale verborgenen Zahlbeziehungen gefunden habe; hierher die dynamischen Untersuchungen, durch welche ich auf Grund eines Minimums von höchstwahrscheinlichen, theilweise bereits anerkannten Hypothesen das allmälige Verständnis jener Beziehungen anzubahnen suche.

Welches aber auch das endliche Schicksal der Ergebnisse meiner Untersuchungen sein mag, ob dieselben und namentlich

deren Hauptergebnis: „dass viele, vielleicht alle bisherigen Elemente (mindestens mit grosser Annäherung an die Wahrheit) aus Condensationsformen der Urelemente „*a*“ und „*b*“ des Hydrogens bestehen“ von den Chemikern dieser Generation angenommen werden oder nicht, sie verdienen es, beachtet, sowie ernstlich und unbefangen geprüft zu werden.

Ich, meines Theils, bin tief und fest überzeugt davon, dass dieselben, und insbesondere das soeben erwähnte Endergebnis, wenn auch erst nach mehreren Decennien, so schliesslich doch allgemein als höchst wahrscheinlich werden anerkannt werden!

TAFELN

zur

Spectralanalyse des Kadmiums.

Tafeln zur Spectral-

I. Gruppe der

$\frac{2}{3}$(Cd)

Ta-

Kadmium $\lambda =$		c — Strahlen $\frac{2}{3}\lambda = \lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O', O'', c) $\frac{3}{5}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
6742	Kirchhoff	**4494·7**	2696·8	$\frac{H'}{2} = 2697·07$
6740	Huggins	4493·3	2696·0	2696·1
† **6726·5**	Kirchhoff	**4484·3**	2690·6	2690·6
6468	Kirchhoff	**4312·0**	2587·2	2587·1
6466	? breit, Thalén			
6462	Huggins	**4308**	2584·8	2584·4
* **6056·5**	Thalén	**4037·7**	2422·6	2422·4
** **5958**	Huggins	**3972·0**	2383 2	2383·0

* Knoten- oder Verzweigungsstrahl der I. und II. Gruppe.

** Der neblige Kadmiumstrahl Thaléns bei $\lambda = 5957·5$ besteht bei $\lambda = 5958$ (Huggins) der I. Gruppe, der andere $\lambda = 5957·5$ (Thalén) der

† Wahrscheinlicher Werth. Kayser, in seinem „Lehrbuche der Spec- (p. 368) dagegen 6727.

st. = starker Strahl im Vergleiche mit den benachbarten.

analyse des Kadmiums.

Kadmiumstrahlen

$= (c)$.

f e l I.

Wasserdampf (H_2O, O, O', O'') $\frac{5}{8}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda' =$	Wassrdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
2809·2	$\frac{H'}{2} = 2809·5$	2996·5	2996·6
2808·3 neu		2995·5	$\frac{H'}{2} = 2995·97$
2802·7	2802·9	2989·5	2989·4 Brit. Ass. Report 1886
2695·0	2695·4 / $\frac{H'}{2} = 2695·2$	2874·7	2875·0
2692·5	2692·5	2872·0	2871·9
2523·6	$\frac{H'}{2} = 2523·55$	2691·8	2691·7
2482·5	2482·6	2648·0	2648·2 st.

höchstwahrscheinlich aus mindestens zwei Strahlen, von welchen der eine
II. Gruppe angehört.
tralanalyse gibt (S. 254): 6726, Britisch Association, Report 1884

II. Gruppe der Kadmiumstrahlen

$$\frac{2}{3}(\mathrm{Cd}) = (\mathrm{H},b)$$

Tafel II.

Kadmium $\lambda =$	Hydrogen (H,b) $\frac{2}{3}\lambda = \lambda' =$	Wasserdampf $(\mathrm{H_2O},\mathrm{H},b)$ $\frac{4}{5}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
6438 st. Thalén	4292	3433·6	3433·5
* **6056·5** „	**4037·7**	3230·2	3230·3
6004 Huggins 6003·5 Thalén)	**4002·7**	3202·2	3201·9
5957·5 neblig Thalén	3971·7	3177·3	3177·2
5914 Huggins **5913·5** Mittel 5913 Thalén	**3942·3**	3153·8	3154·0
5790 neblig Thalén	**3860** [1]	3088·0	3087·9 Brit. Ass. Report 1886
5687 neblig Thalén	**3791·3**	3033·0	3033·1
† *5489* neblig Thalén	3659·3 [2]	2927·4	*2927·6* 2927·1
† **5471** neblig Thalén	**3647·3**	2917·8	$\frac{H'}{2} = 2917·7$ *2918·2*

* Knotenstrahl der I. und II. Gruppe.

[1] Siehe „Math. Spectralanal. des Mg-s und der C$^{\alpha}$ III. Gruppe der Mg-Strahlen: (Mg) = (H,*b*), scharfer Rand eines Bandes bei 3860.

[2] Liveing und Dewar in der Hydroxygenflamme: 3659·1.

† 5489 und 5471 scheinen blos die Mitten von Doppellinien zu sein, welche als neblige Einzelnlinien erscheinen.

st. = stark.

Tafel II (Fortsetzung und Schluss).

Kadmium $\lambda =$	Hydrogen (H,*b*) $\frac{2}{3}\lambda = \lambda' =$	Wasserdampf (H_2O,H,*b*) $\frac{4}{5}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
5379 Kirchhoff	**3586·0**	2868·8	$\frac{H'}{2} =$ 2868·9
5378 nebl. breit st. Thalén	3585·3 [1]	2868·2	2868·3
5377 st. Huggins Mascart	3584·7 [2]	2867·8	2867·8 Brit. Ass. Report 1886
5339 Kirchhoff (5337·5 Thalén st. sehr breit nebl.)	**3559·3** [2]	2847·4	2847·4
** *5337* Kirchhoff	3558·0 [2]	2846·3	2846·3
5304·5 Thalén (5304 Huggins)	**3536·3** [2]	2829·0	2829·2
** *5153* Huggins Thalén	3435·3 [2]	2748·3	2748·3
† **5086**	**3390·7** [2]	2712·5	$\frac{H'}{2} =$ 2712·5
(5085 st. Thalén)			
5084 Mascart	3389·3	2711·5	2711·6
4799·0 Hartley u. Adeney	3199·3	2559·5	**2559·6** st.

† Die Kadmiumlinie Thaléns bei $\lambda = 5085$ scheint eine, als eine einzige starke Linie erscheinende Doppellinie zu sein, welche aus zwei Linien bei $\lambda = 5086$ und 5084 besteht. Die letzteren befriedigen nämlich, wie aus dieser und den zugehörigen Tafeln IIa und IIb zu ersehen ist, mit grosser Genauigkeit die Kriterien der Cd-Strahlen der II. Gruppe

** $\lambda = 5337$ und 5153 sind Knotenstrahlen der II. und IV. Gruppe.

[1] Huggins Sternspectren: „Arcturus" 3585.

[2] Liveing und Dewar in der Hydroxygenflamme: 3584·3, 3559·3, 3557·8, 3536·7, 3435·4, 3390·3.

st. = stark.

Tafel II a.

Hydrogen (H, *b*) (Siehe Tafel II, 2. Colonne) $\lambda' =$	Oxygen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
4292	4815·4	3461·1	3461·0
4037·7	**4530·1**	3256·0	3256·4
4002·7	**4490·8**	3227·8	Huggins 3228
3971·7	4456·0 [1]	3202·7 neu	Mitte v. {3203·5 3201·9
3942·3	**4423·1**	3179·1	$\frac{H'}{2}$ = 3179·27 3179·6
3860	**4330·7** [2]	3112·7	3112·8
3791·3	**4253·7** [2]	3057·3	3057·4
3659·3	4105·6	2950·9	{2950.7 2951·2
3647·3	**4092·1** [2]	2941·2	2941·2 nebl. Brit. Ass. Report 1886
3586·0	**4023·3**	2891·75	2892·0 Brit. Ass. Report 1886
3585·3	4022·6	2891·2 neu	—
3584·7	4021·8	2890·7	2890·8
3559·3	**3993·4**	2870·2	$\frac{H'}{2}$ = 2869·77
3558·0	3991·9	2869·2	2869·5 2869·2 Report 1886
3536·3	**3967·6** [2]	2851·7	*2852·2 st.* $\frac{H'}{2}$ = 2851·1
3435·3	3854·2	2770·2	2770·0
3390·7	**3804·2** [2]	2734·2	2734·3
3389·3	3802·7	2733·2	2733·0
3199·3	3589·5 [2]	2579·9 neu	—

[1] Mittel von O 4455 Salat und O 4457 Plücker.

[2] Hartley und Adeney, im Luftspectrum: 4330·8, 4253·4, 4092·6 ? 3967·3, 3804·0, 3589·6.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel II b.

Hydrogen (H, *b*) (Siehe Tafel II, 2. Colonne) $\lambda' =$	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
4292	5092·2	3341·7 neu	—
4037·7	**4790·5**	3143·8	*3143·5* st.
4002 7	**4749·0**	3116·5	3116·6
3971·7	4712·1 [1]	3092·3	3092·0 diffus
3942·3	**4677·3** [1]	3069·5	$\frac{H'}{2}$ = 3069·4
3860	**4579·7**	3005·4	3005·6
3791·3	**4498**·2	2951·9	2951·7
3659·3	4341·6 [1]	2849·1	2948·8
3647·3	**4327·3** [1]	2839·8	2840·1
3586·0	**4254·6**	2792 1	
3585·3	4253·7	2791·5	2791·7
3584·7	4253·0 [2]	2791·0	2790·5
3559·3	**4222·9** [2]	2771·3	2770·9 $\frac{H'}{2}$ = 2771·1
3558·0	4221·3	2770·2	2770·0
3536·3	**4195·6**	**2753·4**	2753·1
3435·3	4075·8 [1 3]	2674·7 neu	—
3390·7	**4022·8**	2640·0	*2640·5* st.
3389·3	4021·2	2638·9	$\frac{H'}{2}$ = 2638·89 2638·5
3199·3	3795·8	2491·0	2491·1

[1] Im Oxygenspectrum: 4712 Salet, 4677 Huggins, 4341·4 Schuster, 4327 Plücker.

Im Oxygenspectrum: 4076 Salet, zugleich in der Hydroxygenflamme 4075·6 Liveing und Dewar.

[2] Hartley und Adeney, im Luftspectrum: 4253·4, 4222·6 (neblig).

[3] In der Hydroxygenflamme von Liveing und Dewar: 4075·6.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel II c.

Hydrogen (H, *b*) (Siehe Tafel II, 2. Colonne) $\lambda' =$	Sonnenspectrum: Müller und Kempf, Potsdamer Publicationen 1886. Eigene Scala	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's, reducirt auf Angström's Scala. Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
4292	4292·84	*4292*	2861·3	2861·7
4037·7	4038·56	*4037·76* C: 4037·7	2691·8	2691·7
4002·7	4003·32	*4002·5* C: 4002·4	2668·5	2668·1
3971·7	3972·44	*3971·6*	2647·8	*2648·2* st.
3942·3	3943·24	*3942·4*	2628·2	2628·3
3860	—	—	2573·3	2573·4
3791·3	—	—	2527·5	$\frac{H'}{2}$ = 2527·1
3659·3	—	C: 3659·0	2439·5 neu	Mitte von *2440·3* 2438·7
3647·3	—	C: 3647·3 Rand eines Bandes	2431·5	Mitte von *2431·8* 2431·2
3586·0	—	C: 3586·0 Rand eines Bandes	2390·7	2390·6 $\frac{H'}{2}$ = *2390·8*
3585·3	—	C: Band bei 3585 Fe	2390·2 neu	
3584·7	—	C: Band bei 3885 Fe	2389·8	$\frac{H'}{2}$ = 2389·88
3559·3	—	—	2372·9	2372·8
3558·0	—	C: 3558 Fe	2372·0 neu	—
3536·3	—	C: 3536·5	2357·6	2357·7
3435·3	—	C: 3435·0	2290·2	$\frac{H'}{2}$ = 2290·4
3390·7	—	C: 3390·7	2260·4	$\frac{H'}{2}$ = 2260·2
3389·3	—	—	2259 6 neu	—
3199·3	—	C: 3199·3	2132·9 neu	—

C = Cornu „Spectre normal du soleil, Partie ultraviolette 1881".
st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

III. Gruppe der Kadmiumstrahlen

(Cd) = (H, *b*).

Tafel III.

Kadmium (H, *b*) λ =, beobachtet von Hartley und Adeney	Hydrogen-Flamme, beobachtet von Liveing und Dewar	Wasserdampf (H_2O, H, *b*) $\frac{4}{5}\lambda$ =	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
* **4414·5**		3531·6	3531·8
* 4115·2 ?		3292·6	3291·8
* **3986** Mascart		3188·8	Hugg. 3189·0
(3976·3		3181·0	3181·0)
(3974·5		3179·6	3179·6)
3940·0		3152·0	3151·7
3851·0	3850·8	3080·8	*3081·0* st.
3810·0 †		3048·0	3048·3
(**3682·6**?) †		2946·1	2946·5
(**3611·8**		2889·4	2889·2
3609·6 †	3609·0 ?	2887·7	2887·5
3608 Mascart		2886·4	2886·3
3535·0	3534·7	2828·0	2828·3
			2773·8
3466·8 †		2773·4	$\frac{H'}{2}$ = *2773·33*
3465·4	3465·9	2772·3	2772·3
(3402·9)		2722·3 neu	($\frac{H'}{2}$ = 2722·9)
3384·7	3384·7	2707·8 neu	(2707·2)
3288 Mascart		2630·4	$\frac{H'}{2}$ = 2630·47
⁂ 3233·6		2586·9	2587·1

* Knotenstrahlen der III. und IV. Gruppe.

⁂ Knotenstrahl der III. und V. Gruppe.

† W. Huggins, Sternspectra. Arcturus: 3810, 3682·5, 3610, 3467.

? Die Linie λ = 3682·6 ist nach Hartley zweifelhaften Ursprunges.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel III a.

Kadmium (H, b) λ =, beobachtet von Hartley und Adeney	Oxygen (O, O′, b) $\frac{46}{41}\lambda$ =	Wasserdampf (H_2O, O, O′, b) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda$ =	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
4414·5	**4952·8** [1]	3559·8	3559·3
4115·2	4617·0	3318·5	diffus: 3318·0
3986 Mascart	**4472·1**	3214 3·	3214·4
3976·3	4461·2	3206·5	diffus: *3205·7* st.
3974·5	4459·2	3205·0	
3940·0	4420·5	3177·2	3177·2
3851·0	**4320·6** [1]	3105·4	diffus: 3105·3
3810·0	**4274·6** [2]	3072·4	3072·6
(**3682·6** ?)	**4131·7**	2969·7	2970·0
3611·8	**4052·3**	2912·6	Brit. Ass. Rep. 1886 (2912·5 nbl.
3609·6	**4049·8** [3]	2910·8	2910·9
3608·0 Mascart	**4048**	2909·5	2909·4
3535·0	**3966·1** [3]	2850·6	2850·7
3466·8	**3889·1**	2795·6	2795·7
3465·4	**3888·0**	2794·5	$\frac{H'}{2}$ = 2795·1, 2793·8
(3402·9)	3817·9	2744·1 neu	
3384·7	3797·5	2729·4	2729·9
3288·0 Mascart	3688·9	2651·4	*2651·3* st.
3233·6	3627·9	2607·5 neu	$\frac{H'}{2}$ = 2606·8, 2608·4

[1] Im Oxygenspectrum: 4953 Huggins, 4320 Plücker.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4274·3.

[3] Im Spectrum der Hydroxygenflamme von Liveing und Dewar: 4049·7, 3966·4.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Zahlen.

Tafel III b.

Kadmium (H, *b*) $\lambda =$, beobachtet von Hartley und Adeney	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
4414·5	**5237·5**	3437·1	3437·4
4115·2	4882·4	3204·1	(3203·5)
3986 Mascart	**4729·15**	3103·5 neu	
3976·3	4717·6	3095·9	3095·8
3974·5	4715·5	3094·5	3094·8 3094·2
3940·0	4674·6 [1, 2]	3067·7	diffus: 3068·2 diffus: *3067·2* st.
3851·0	**4569·0**	2998·4	2998·7
3810 0	**4520·3**	2966·5	2966·5
(**3682·6** ?)	**4369·2**	2867·3	$\frac{H'}{2} = 2867·38$ Report 1886: 2867·8
3611·8	4285·2	2812·1	2812·1
3609·5	**4282·6**	2810·4	$\frac{H'}{2} = 2810·6$
3608·0 Mascart	**4280·7**	2809·2	$\frac{H'}{2} = 2809·5$
3535·0	**4194·1** [3]	2752·3	$\frac{H'}{2} = 2752·25$
3466 8	**4113·1**	2699·2	$\frac{H'}{2} = 2699·28$ Mitte von 2699·7 2698·8
3465·4	**4111·5**	2698·1	2697·8
(3402·9)	4037·3 [3]	2649·5 neu	Vergl. Tafel III *c*, 3. Col.
3384·7	4015·7	2635·3	*2635·7* 2634·8
3288·0 Mascart	3901 0 [3]	2560·0	*2559·6* st.
3233·6	3836.5	2517·7	2517·5

[1] Im Oxygenspectrum: 4675 Plücker und Salet.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4674·2.

[3] Im Spectrum der Hydroxygenflamme von Liveing und Dewar: 4193·7, 4036·8, 3900·6.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel III c.

Kadmium (H, *b*) λ =, beobachtet von Hartley und Adeney	Sonnenspectrum: Müller und Kempf, Potsdamer Publicationen 1886	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's, reducirt auf Angströms Scala, Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und Dewar
4414·5	4415·59	*4414·7*	2943·0	Huggins: 2943
4115·2	*4116·2*	*4115·4*	2743·5 neu	
3986 Mascart		C:3986·0	2657·3	2657·4
3976·3 }		C:3976·6	2650·9	2650·7
3974·5 }			2649·7	Vgl. Taf. III *b*, 3. Col.
3940·0		C:3940·0	2626·7	2627·2
3851·0		C:3851·0	2567·3	2567·0
3810·0			2540·0	2540·2
(**3682·6** ?)		C:3682·6	2455·1	2554·7
3611·8		C:3612·0	2407·9	2407·6
3609·6		C:3609·6	2406·4	2406·6
3608·0 Mascart		(C:3608·3 ?)	2405·3	2405·4
3535·0		(C:3535·4 ?)	2356·7	2356·6
3466·8			2311·2 neu	
3465·4		(C:3465·6 ?)	2310·3	2310·1
(3402·9)		C:3403·1 Fe)	2268·6	$\frac{H'}{2} = 2268{\cdot}5$; 2268·0
3384·7			2256·5	† bei $\frac{H'}{2} = 2257{\cdot}4$
3288 Mascart		C:3287·5	2192 neu	
3233·6		(C:3233·3 ?)	2155·8 neu	

C = Cornu, „Spectre normal du soleil, 1881".

4. Colonne †. Zwischen $\frac{H'}{2} = 2257{\cdot}4$ und $\frac{H'}{2} = 2254{\cdot}9$ liegt eine Anzahl von Wellenlängen, welche einer Reihe von feinen, von Dr. Hasselberg nicht gemessenen Linien des II. oder zusammengesetzten H-Spectrums entsprechen.

IV. Gruppe der

T a-

Kadmium = (*c*) λ = (Hartley und Adeney)	Oxygen „*c*“-Strahlen	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, *c*) $\frac{3}{5}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
* **5337** Kirchhoff		3202·2	3201·9
* **5153** Huggins		3091·8	diffus: *3092·0* st.
4798 Huggins		2878·8	2878·3
4677·6 Liveing und Dewar		2806·6	2806·8
4676·7 Hartley etc.	4677 Huggins	2806·0 neu	(bei 2805·4)
4416 Huggins (4415·5 Thalén)	4416 Huggins	2649·6 neu	Vergl. Taf. III c, 3. Colonne
⁂ 4414·5	4414·5 Schuster	2648·7	*2648·2* st.
4215·3		2529·2	2529·2
4158·0 ?	4158 ? Pflücker	2494·8	$\frac{H'}{2} = 2494·76$
4141·0		2484·6	2384·9
4127·4		2476·4	$\frac{H'}{2} = 2476·0$
⁂ 4115·2		2469·1	2469·6
3987·6		2392·6	$\frac{H'}{2} = 2392·5$
⁂ **3986** Mascart		2391·6	2391·6
3498·2		2098·9	$\frac{H'}{2} = 2098·8$

* Knotenstrahlen der II. und IV. Gruppe.
⁂ Knotenstrahlen der III. und IV. Gruppe.

Kadmiumstrahlen (Cd) = (*c*).

f e l IV.

Wasserdampf (H_2O, O. O′, O″) $\frac{5}{8}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3502·4	3502·1	3558·0	3557·8
3220·6	3221·0	3435·3	3435·4
2998·7	2998·7	3198·7	3198·7
2923·5	2923·8	3118·4	$\frac{H'}{2} = 3118·63$
2922·9	Report 1886 2922·8 nebl.	3117·8	*3117·4* st.
2760	2759·8	2944	2944·2 $\frac{H'}{2} = 2943·9$
2759·1	2759·0	2943·0	Hugg.: 2943
2634·6	2634·8	2810·2	$\frac{H'}{2} = 2810·6$
2598·7	2598·6	2772·0	2772·3
2588·1 neu		2760·7	$\frac{H'}{2} = 2760·26$
2579·6 neu		2751·6	2751·0
2572·0 neu		2743·5 neu	(bei 2742·7)
2492·2	2592·3	2658·4	$\frac{H'}{2} = 2658·6$
2491·2	2491·1	2657·3	*2657·4* st.
2186·4 neu		2332·1	2332·2

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

V. Gruppe der Kadmiumstrahlen

(Cd) = (H_2O, H, *b*).

Tafel V.

Kadmium (H_2O, H, *b*), λ =, beobachtet von Hartley und Adeney	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar	Hydrogen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda = \lambda' =$	Hydrogenflamme, beobachtet von Liveing und Dewar
		Siehe Tafeln V *a*, *b*, *c*, 1. Colonne)	
3285·3	3285·7	**4106·6**	
3282·9	3282·9	4103·6	
3276·4	3276·3	4095·5	
3264·1 neblig	3263·6	4080·1	
3260·2	3260 7	4075·25 [1]	4075·6
3251·8	3252·0	4064·75	
3249·5	3249·8	4061·9	4061·7
* 3233·6 III, V	3233·2	4042·0	
3222·6	3222·8	**4028·25**	
3219·9	3220·0	**4024·9**	
3216·0	3215·9	4020·0	4019·9
3211·8	3212·0	4014·75	
3200·6	3200·4	4000·7 [1]	
3196·8	$\frac{H'}{2}$ = 3197·16	3996·0	
3194·9	3194·5	3993·6	
3185·1	3185·6	3981·4	3981·1
3181·5	3181·0	3976·9	
(3176·1 † ?)		3970·1 † ?	
3172·9	3172·8	**3966·1**	3966·4
3161·0	3161·5	3951·3	
3156·6	3156·4	3945·75	
3152·7	3152·7	3940·9	3940·7

[1] Huggins, Sternspectra: „Arcturus“ 4075, „α Aquilae“ 4000?

* Knotenstrahl der III. und V. Gruppe.

? Die sehr kurze und schwache Linie Cd λ = 3176·1 gehört mit Rücksicht auf die übrigen Kriterien hierher, obschon eine ihr entsprechende Linie bis jetzt im H_2O-Spectrum nicht beobachtet wurde. Ihre wahrscheinlichste Wellenlänge dürfte 3176·4 sein.

Tafel V (Fortsetzung).

Kadmium (H_2O, H, *b*), λ =, beobachtet von Hartley und Adeney	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar	Hydrogen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda = \lambda'$	Hydrogenflamme, beobachtet von Liveing und Dewar
		Tafeln V*a*, *b*, *c*, 1. Colonne	
3132·5	3132·6	**3915·6** [1]	3915·5
3129·4	*3129·9* st.	3911·75	
3123·6	3123·5	**3904·5** [2]	
3120·9	3121·3	3901·1	3900·6
3117·8	*3117·4* st.	**3897·25**	
3112·0	3111·5 / $\frac{H'}{2}$ = 3111·98	3890·0	
3095·0	3094·8	3868·75	3868·2
3090·5	3090·6	3863·1	
3087·8	Report 1886 3087·9	**3859·6**	3859·1
3084·3	*3084·6* st.	**3855·4** [1, 2]	3855·5
3080·2	Huggins: *3080* st.	**3850·25** [1]	3850·8
3076·7	3076·6	**3845·9**	3846·3
3073·2	Report 1886 3073·4	3841·5	3841·1
3067·8	diffus: 3068·2	**3834·75** [1]	3834·4
3064·0	3063·9	3830·0	
3058·4	neu 3058·4 †	3823·0 [1]	3822·7
3052·3	3052·7	3815·4 [1]	3815·2
3048·2	3048·3	**3810·25** [1]	
3034·9	$\frac{H'}{2}$ = 3034·78	**3793·6**	3794·0
3023·8	3023·4	**3779·75**	(3779·0 ?)
3016·1	Mitte 3016·6 / $\frac{H'}{2}$ = 3015·5	3770·1	3769·5
3013·8	$\frac{H'}{2}$ = 3013·6	**3767·3** [1]	
3002·5	$\frac{H'}{2}$ = 3002·1	3753·1	3753·0
2994·8	2994·8	3743·5	3743·7

[1] Huggins, Sternspectra: „α Aquilae" 3915 ?, „Arcturus" 3856 ?, „Arcturus" 3850, 3835, 3822·5, 3815, 3810; „η Ursae majoris, α Virginis, α Cygni, Sirius" 3767·5.

[2] H. W. Vogel im Hydrogenspectrum: 3904, 3856.

† (2. Colonne.) Siehe „Mathematische Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle", Taf. V c, S. 63.

Tafel V (Fortsetzung).

Kadmium (H_2O, H, *b*); $\lambda =$, beobachtet von Hartley und Adeney	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar	Hydrogen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda = \lambda' =$	Hydrogenflamme, beobachtet von Liveing und Dewar
		(Siehe Tafeln V *a*, *b*, *c*, 1. Colonne)	
** **2986·1** V, VI	2985·7	**3732·6**[1]	
2979·9	diffus: *2980·2* st.	3724·9	
2970·2	2970·0	3712·75	
** 2964·5 V, VI	Report 1886 2964·5	3705·6	
2951·4	2951·2	**3689·25**	
2947·1	2947·5	**3683·9**	3683·8
** 2909·9 V, VI	2909·4	3637·4[1]	*3637·4* z. st.
2880·1	diffus: *2880·3*	3600·1	3600·4
** **2868·0** V, VI	*2868.3* st.	**3585·0**[1]	(3584·3 ?)
2833·0	2833·3	**3541·25**	
2832·3	Report 1886 2832·3	3540 4	*3540·7*
** **2807·3** V, VI	$\frac{H'}{2} =$ 2807·66	**3509·1**	
** 2804·0 V, VI	2804 2	3505·0[1]	
2774·5	2774·9	**3468·1**	*3467·7* z. st.
2766·5	2766·3	3458·1	3458·2
** 2763·1 V, VI	$\frac{H'}{2} =$ 2762·99 / 2762·6	3453·9 —	
** **2726·9** V, VI	$\frac{H'}{2} =$ 2726·98	**3408·6**	
** 2706·0 V, VI	2706·2	3382·5	
** 2677·2 V, VI	*2677·3* st.	3346·5	3346·2
** 2645·4 V, VI	2645·7	3306·75	

** Empirische Knotenstrahlen der V. und VI. Gruppe.

[1] Huggins' Sternspectra „Arcturus": *3732·5*, *3637·5*, *3585*, (3504·5 ?).

† 3540·7 dürfte die Mitte einer Doppellinie im Spectrum der Hydrogenflamme sein, welche als eine einzige relativ ziemlich starke Linie erscheint.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

z. st. = ziemlich stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel V (Fortsetzung).

Kadmium (H_2O, H, *b*); $\lambda =$, beobachtet von Hartley und Adeney	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar	Hydrogen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda = \lambda' =$
		(Siehe Tafeln V *a*, *b*, *c*, 1. Colonne
2632·3	2632·4	3290·4
2630·2	$\frac{H'}{2} = 2630{\cdot}47$	**3287·75**
2618·0	2618·1	**3272·5**
2614·0	$\frac{H'}{2} = 2614{\cdot}0$	3267 5
** 2611·0 V, VI	2611·0	3263·75
2600·8	2600·9	**3251·0**
** 2598.8 V, VI	2598·6	3248·5
** 2574·2 { V, VI Mascart }	2574·5	3217·75
** 2563·2 V, VI	Mitte von $\left\{\begin{matrix}\frac{H'}{2} = 2563{\cdot}6 \\ 2562{\cdot}6\end{matrix}\right\}$	3204·0
2551·6	$\frac{H'}{2} = 2551{\cdot}39$	3189·5
** 2547·2 V, VI	$\left\{\begin{matrix}\frac{H'}{2} = 2547{\cdot}1 \\ 2547{\cdot}7\end{matrix}\right\}$	3184·0
2499·6	2499·8	3124·5
** 2488·2 V, VI	Mitte von $\left\{\begin{matrix}\frac{H'}{2} = 2488{\cdot}6 \\ \frac{H'}{2} = 2487{\cdot}8\end{matrix}\right\}$	3110·2

** Empirische Knotenstrahlen der V. und VI. Gruppe.

Tafel V (Fortsetzung und Schluss).

Kadmium (H_2O, H, *b*); $\lambda =$, beobachtet von Hartley und Adeney	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar	Hydrogen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda = \lambda' =$
		(Siehe Tafeln V *a*, *b*, *c*, 1. Colonne)
** 2469·3 V, VI	2469·6	3086·6
** 2376·6 V, VI	2376·6	2970·75
2329·5	$\frac{H'}{2} = 2329{\cdot}79$	2911·9
2313·5 Cornu	$\frac{H'}{2} = 2313{\cdot}4$	2891·9
** 2288·9 V, VI (2288·5 Cornu)	$\frac{H'}{2} = 2288{\cdot}56$	2861·1
2268·6	$\frac{H'}{2} = 2268{\cdot}5$	2835·75
2265·9	$\frac{H'}{2} = 2266{\cdot}0$	2832·4
** 2227·0 V, VI	$\frac{H'}{2} = 2226{\cdot}8$	2783·75
2206·2	$\frac{H'}{2} = 2205{\cdot}8$	2757·75
2111·5	$\frac{H'}{2} = 2111{\cdot}68$	2639·4

** Empirische Knotenstrahlen der V. und VI. Gruppe.

Tafel V a.

Hydrogen (H, *b*) $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
4106·6	**4607·4** [1]	3311·6	3311·4
4103·6	4604·0	3309·2	3308·9
4095·5	4594·95 [1, 2]	3302·6 neu	
4080·1	4577·7	3290·2	3289·9
4075·25	4572·2	3286·3 neu	Mitte von {3286·9 / 3285·7
4064·75	4560·4	3277·8	diffus: 3278·3
4061·9	4557·2	3275·5	*3275·5* st.
4042·0	4534·9	3259·5 neu	
4028·25	**4519·5**	3248·4	3248·4
4024·9	**4515·7**	3245·7	Huggins: 3246
4020·0	4510·2	3241·7 neu	(3242·3)
4014·75	4504·3	3237·5	3237·9
4000·75	4488·6	3226·2	3225·9
3996·0	4483·3	3222·4	3222·8
3993·6	4480·6	3220·4	3220·0
3981·4	4466·9 [1]	3210·6	Huggins: 3211
3976·9	4461·9	3207·0	Huggins: 3207·5
(3970·1 +?)	4454·3+ [1]	3201·5+	3201·9
3966·1	**4449·8** [1]	3198·3	3198·7
3951·3	4433·1 [2]	3186·3	(bei 3185·6
3945·75	4426·9	3181·8	Mitte von {3182·6 / 3181·0
3940·9	4421·5	3177·9 neu	(3177·2)

[1] Im Oxygenspectrum: Schwaches Band bei 4608 Schuster; 4595·1 Schuster; 4467 Huggins, Salet; 4455 Salet; 4450 Pflücker, Salet.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4595·0, 4432·6 (nebliges Band).

Tafel V a (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf (H$_2$O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3915·6	**4393·1**	3157·6	3157·3
3911·75	4388·8	3154·4	*3154·0* st.
3904·5	**4380·6**	3148·6	$\frac{H'}{2} = 3148·45$ 3148·0
3901·1	4376·8	3145·8 neu	(bei *3145·1*)
3897·25	**4372·5** [1]	3142·7	3142·5
3890·0	4364·4 [1]	3136·9	$\frac{H'}{2} = 3136·5$ *3136·3*
3868·75	4340·5 [1]	3119·7	3119·2
3863·1	4334·2 [1]	3115·2 § neu	(bei *3114·3* st.)
3859·6	**4330·3** [2]	3112·4	*3112·8* st.
3855·4	**4325·5**	3109·0	*3108·8* st.
3850·25	**4319·8** [1]	3104·8	diffus: *3105·3* st.
3845·9	**4314·9**	3101·3	3101·6
3841·5	4310·0	3097·8	$\frac{H'}{2} = 3098·0$ 3098·3
3834·75	**4302·4** [2]	3092·3	diffus: *3092·0* st.
3830·0	4297·1	3088·5	Report 1886 3087·9
3823·0	4289·2	3082·9	*3082·6* st.
3815·4	4280·7	3076·7	3076·6
3810·25	**4274·9** [2]	3072·6	3072·6
3793·6	**4256·2**	3059·2	$\frac{H'}{2} = 3059\ 2$
3779·75	**4240·7** [2]	3048·0	*3048·3* st.
3770·1 —	4229·2	3040 2	$\frac{H'}{2} = 3040·0$ 3039·9
3767·3	**4226·7**	3037·9	Report 1886 3037·9
3753·1	4210·8	3026·5	$\frac{H'}{2} = 3026·0$
3743·5	4200·0	3018·7 neu	

[1] Im Oxygenspectrum: 4372 H. C. Vogel; 4364 Huggins; 4341 Pflücker; 4334 Pflücker; 4320 Pflücker.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4330·8, 4302·0, 4275·3 neblig, 4240·6 stark, neblig.

§ Vergl. Tafel V b, 3. Colonne.

Tafel V a (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3732·6	**4187·8**	3010·0	$\frac{H'}{2} = 3010{\cdot}2$; Huggins: 3010·0
3724·9	4179·1	3003·7	$\frac{H'}{2} = 3003{\cdot}2$
3712·75	4165·5	2994·0	Huggins: 2994·0
3705·6	4157·5 [1, 2, 3]	2988·2	2988·5
3689·25	**4139·1**	2975·0	2975·1
3683·9	**4133·1** [2]	2970·7	2970·7
3637·4	4081·0	2933·2	2933·5
3600·1	4039·2	2903·1	Report 1886: 2902·9
3585·0	**4022·2**	2891·0	2890·8
3541·25	**3973·1**	2855·7	2855·4
3540·4	3972·1 [2]	2855·0	2854·9
3509·1	**3937·0**	2829·75	2829·8
3505·0	3932·4 [2]	2826·4	2826·3
3468·1	**3891·0**	2796·7	2796·9
3458·1	3879·8	2788·6	2788·3
3453·9 —	3875·1—	2785·2—	2784·7
3408·6	**3824·3** [2]	2748·7	$\frac{H'}{2} = 2749{\cdot}2$; *2748·3* st.
3382·5	3795·0	2727·7	$\frac{H'}{2} = 2728{\cdot}2$; 2728·09
3346·5	3754·6	2698·6	2698·8
3306·75	3710·0 [3]	2666·6	bei 2666·0

[1] Im Oxygenspectrum: 4158? Pflücker.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4157·9 neblig, *4132·8*, *3972·5*, 3932·9, 3824·0.

[3] In der Hydroxygenflamme von Liveing und Dewar: 4157·4 (dürfte doppelt sein und die eine Linie dem Oxygen-, die andere dem Wasserspectrum gehören), 3710·3.

Tafel V a (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3290·4	3691·6 [3]	2653·3	2653·7
3287·75	**3688·7**	2651·2	*2651·3* st.
			2638·5
3272·5	**3671·6**	2638·9	$\frac{H'}{2} =$ *2638·89*
3267·5	3666·0	2634·9	*2634·8*
			diffus: 2631·3
3263·75	3661·8	2631·9	$\frac{H'}{2} = 2631·8$
3251·0	**3647·5** [3]	2621·6	2621·4
3248·5	3644·6	2619·6 neu	(bei *2618·9*)
3217·75	3610·15 [2]	2594·8	2594·6
			$\frac{H'}{2} = 2584·0$
3204·0	3594·7 [2]	2583·7 neu	2584·4
3189·5	3578·5 [3]	2572·0 neu	(bei 2572·9)
			$\frac{H'}{2} = 2568·3$
3184·0	3572·3	2567·6	2567·0
3124·5	3505·5	2519·6	2519·8
3110·25	3489·5 [3]	2508·1	2508·1
3086·6	3462·9 [3]	2489·0	*2489·3*
			2396·3
2970·75	3333·0	2395·6 neu	2394·8
2911·9	3267·0	2348·1	2347·5
2891·9	3244·5	2332·0	2332·2
2861·1	3210·0	2307·2	2307·5
2835·75	3181·6	2286·7 neu	(bei $\frac{H'}{2} = 2287·4$)
2832·4	3177·8	2284·0	2283·6
2783·75	3123.2	2244·8	$\frac{H'}{2} = 2244·87$
2757·75	3094·1	2223·8	$\frac{H'}{2} = 2223·6$
2639·4	2961·2	2128·4 neu	

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: *3610·0*, *3595·0*.

[3] In der Hydroxygenflamme von Liveing und Dewar: 3691·3, 3647·7, 3578·7, *3489·5*, 3462·6.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel V b.

Hydrogen (H, *b*); $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
4106·6	**4872·3** [1]	3197·4	$\frac{H'}{2} = 3197{\cdot}16$
4103·6	4868·7	3195·1 neu	(bei 3194·5)
4095·5	4859·2	3188·8	Huggins: 3189
4080·1	4840·8 [1]	3176·8	3177·2
4075·25	4835·0	3173·0	3172·8
4064·75	4822·6	3164·8	(diffus: 3163·9)
4061·9	4819·2	3162·6	3162·8
4042·0	4795·6	3147·1	diffus: *3146·9* st.
4028·25	**4779·3**	3136·4	*3136·3* st.
4024·9	**4775·3**	3133·8	*3133·7* st.
4020·0	4769·5	3130·0	*3129·9* st.
4014·75	4763·3	3125·9	3126·0
4000·75	4746·6	3115·0 § neu	(bei 3114·3 st.)
3996·0	4741·0 [1]	3111·3	3111·5 s.st.
3993·6	4738·2	3109·4	*3109·7* st.
3981·4	4723·7	3099·9	$\frac{H'}{2} = 3100{\cdot}38$ $\frac{H'}{2} = 3099{\cdot}33$
3976·9	4718·3	3096·4	*3096·3* st.
(3970·1+ ?)	4710·3+ [1]	3091·1+	*3090·6* st. $\frac{H'}{2} = 3091{\cdot}09$
3966·1	**4705·5** [1]	3088·0	Report 1886: 3087·9
3951·3	4687·9	3076·4	*3076·6*
3945·75	4681·4	3072·15	3072·6 *3071·5* st.
3940·9	4675·6 [1]	3068·4	diffus: 3068·2

[1] Im Oxygenspectrum: 4872 Huggins; 4840·8† liegt am Rande eines sehr schwachen Bandes bei 4841·6 (Schuster: 4841·6 bis 4850·0); 4740·9 Schuster; 4711? Pflücker (4705 Huggins, 4706 Sallet); 4675·4 Schuster.

§ Vergl. Tafel V a, 3. Colonne.

Tafel V b (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*), $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′ O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3915·6	**4645·6**	3048·7	3048·3 st.
3911·75	4641·1 [1, 2]	3045·7	Huggins: 3046
3904·5	**4632·45**	3040·0	$\frac{H'}{2} = 3040·0$ / 3039·9
3901·1	4628·4 [2]	3037·4	(Report 1886): 3037·9
3897·25	**4623·85**	3034·4	Report 1886: 3034·1 Mitte eine Doppellinie
3890·0	4615·25	3028·7	Huggins: 3029
3868·75	4590·0 [1]	3012·2 neu	(bei 3012·9)
3863·1	4583·4 [1]	3007·8	3008·2
3859·6	**4579·2**	3005·1	3005·0
3855·4	**4574·2**	3001·8	3001·9
3850·2	**4568·1**	2997·8	2997·8
3845·9	**4562·9**	2994·4	2994·8
3841·5	4557·7	2991·0	$\frac{H'}{2} = 2991·08$ / *2990·5*
3834·75	**4549·7**	2985·7	2985·7
3830·0	4544·1	2982·0	2982·2
3823·0	4535·8	2976·6 neu	—
3815 4	4526·7	2970·6	2970·7
3810·25	**4520·6**	2966·6	2966·5
3793·6	**4500·9**	2953·7	2953·2
3779·75	**4484·4**	2942·9	Huggins: 2943
3770 1 —	4473·0	2935·4	2935·2
3767·3	**4469·6** [1]	2933·3	2933·5
3753·1	4452·8 [1]	2922·2	Huggins: 2922·5
3743·5	4441·4	2914·7 neu	—

[1] Im Oxygenspectrum: 4640·6 Schuster (doppelt nach Huggins), 4589·9 Schuster, 4583 H. C. Vogel, 4469 2 Schuster, 4452·7 Schuster.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4641·2, *4628·9* stark.

Tafel V b (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*), $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf (H$_2$O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3732·6	**4428·5**	2906·2	2906·0
3724·9	4419·3	2900·2	2900·2
3712·75	4404·95	2890·7	2890·8
3705·6	4396·5	2885·2	2885·3
3689·25	**4377·1**	2872·4	Huggins: 2872·5
3683·9	**4370·7**	2868·3	2868·3
3637·4	4315·4	2832·1	Report 1886: 2832·3 Mitte einer Doppellinie
3600·1	4271·3	2803·0	2802·9
3585·0	**4253·4** [2]	2791·3	2791·7
3541·25 3540·4	**4201·5** 4200·4	2757·2 2756·5	*2757·0* st. wahrscheinl. doppelt
3509·1	**4163·3**	2732·2	2732·1
3505·0	4158·5 [1]	2729·0 neu	2728·2 2729·9
3468·1	**4114·7**	2700·3	$\frac{H'}{2} = 2700·24$
3458·1	4102·8 [2]	2692·5	2692·5
3453·9—	4097·8—	2689·2—	2688·9
3408·6	**4044·1**	*2653·9*	*2653·7*
3382·5	4013·1	2633·6	2633·4
3346·5	3970·4	2605·6	2605·2
3306·75	3923·2 [3]	2574·6	2574·5
3290·4	3903·8	2561·9	Mitte von 2562·6 und $\frac{H'}{2} = 2561·28$
3287·75	**3900·7** [3]	2559·8	*2559·6* st.
3272·5	**3882·6**	2547·9	*2547·7* z. st.
3267·5	3876·7	2544·1 neu	(bei $\frac{H'}{2} = 2544·77$)

[1] Im Oxygenspectrum: 4158? Plücker.

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4253·4, *4102·6*.

[3] In der Hydroxygenflamme von Liveing und Dewar: 3923·5 doppelt, oder eine Gruppe; 3900·6.

Tafel V b (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen (H, *b*), $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3263·75	3872·2	2541·1 neu	(bei $\frac{H'}{2}$ = 2540·5)
3251·0	**3857·1**	2531·2	2531·4
3248·5	3854·2	2529·3	2529·2
3217·75	3817·7	2505·3	2505·2
3204·0	3801·3	2494·6	$\frac{H'}{2}$ = 2494·76
3189·5	3784·2 [3]	2483·3	2483·7
3184·0	3777·6	2479·1	2479·3
3124·5	3707·0 [3]	2432·7 neu	Mitte von { 2433·3 / 2431·8
3110·25	3690·1	2421·6	2421·6
3086·6	3662·1	2403·2	2403·2
2970·75	3524·6	2313·0	$\frac{H'}{2}$ = 2313·43
2911·9	3454·8	2267·2	$\frac{H'}{2}$ = 2266·86
2891·9	3431·0	2251·6	—
2861·1	3394·5 [3]	2227·6	$\frac{H'}{2}$ = 2227·6
2835·75	3364·4	2207·9	$\frac{H'}{2}$ = 2208·3
2832·4	3360·4	2205·3	Mitte von { $\frac{H'}{2}$ = 2205·8 / $\frac{H'}{2}$ = 2204·9
2783·75	3302·7	2167·4	—
2757·75	3271·9	2147·2	—
2639·4	3131·5	2055·0	$\frac{H'}{2}$ = 2054·71

[3] In der Hydroxygenflamme, von Liveing und Dewar: 3784·7?, 3707·0, *3394·5*.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

s. st. = sehr stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

z. st. = ziemlich stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel V c.

Hydrogen (H,b), $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Sonnenspectrum: Müller und Kempf, Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's reducirt auf Angström's Scala. Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
4106·6	4107·76	*4106·9*	2737·7	*2737·8* z. st.
4103·6	4104·40	*4103·8*	2735·7	2735·5
4095·5	4096·29	*4095·5*	2730·3	*2730·6* z. st.
4080·1	4080·47	*4079·7*	2720·1	2719·8 z. st.
4075·25	4076·21	*4075·4*	2716·8	*2717·2* z. st.
4064·75	4065·66	*4064·8*	2709·8	2709·6 z. st.
4061·9	4062·73	*4061·9*	2707·9 neu	(bei 2707·2)
4042·0	4042·67	*4041·9*	2694·7 neu	(bei 2695·4
4028·25	4029·17	*4028·3*	2685·5	2685·5
4024·9	4025·84	*4025·0*	2683·3	Band {2683·7 / 2683·0}
4020·0	4020·64	*4019·8*	2680·0 neu	(bei *2680·9* z. st.)
4014·75	4015·34	*4014·5*	2676·5 neu	—
4000·75	4001·51	*4000·7*	2667·2 neu	bei $\frac{H'}{2} = 2667·9$
3996·0	3996·89	*3996·1*	2664·0	*2663·9* st.
3993·6	3994·38	*3993·6*	2662·4 neu	—
3981·4	3982·31	*3981·5*	2654·3	2654·3
3976·9	3978·02	*3977·2*	2651·3	*2651·3* st.
(3970·1+?)	{*3971·27* / (3970·61)}	{*3970·5* / *(3969·8)*}	2646·7+	—
3966·1	3966·82	*2966·0*	2644·1	2644·2
3951·3	3952·11	*3951·3*	2634·2	(bei 2634·8)
3945·75	3946·72	*3945·9*	2630·5	$\frac{H'}{2} = 2630·47$
3940·9	3941·62	*3941·8*	2627·3	2627·2

Tafel V c (Fortsetzung).

Hydrogen (H. *b*), $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Sonnenspectrum: Müller und Kempf, Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's reducirt auf Angström's Scala. Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3915·6	3916·42	*3915·6*	2610·4	Deslandres *2610·5* st.
3911·75	3912·52	*3911·7*	2607·8	(bei *2608·4*) st.
3904·5	3905·50	*3904·7*	2603·0	2603·2
3901·1	3901·90	*3901·1*	2600·7	2600·9
3897·25	3998·32	*3897·5*	2598·2	$\frac{H'}{2} = 2597\cdot95$ / *2598·6*
3890·0	Cornu:	3890·0	2593·3	$\frac{H'}{2} = 2592\cdot8$ / 2593·77
3868·75	„	3868·9	2579·1 neu	—
3863·1	„	3863·0	2575·4 neu	—
3859·6	„	3859·6	2573·1	2573·4
3855·4	„ Band	von *3855·7* Fe bis 3855·0	2570·3	2570·4
3850·2	„	3850·0 Fe	2566·8	2567·0
3845·9	„	3845·9 Fe	2563·9	$\frac{H'}{2} = 2563\cdot64$
3841·5	„	3841·4	2561·0	$\frac{H'}{2} = 2561\cdot28$
3834·75		3834·6	2556·5	*2556·4* z. st.
3830·0	„	3830·0	2553·3	*2553·4* st.
3823·0	„	3823·0	2548·7 neu	—
3815·4	„	3815·3	2543·6 neu	—
3810·25	„	(3810·6 ?)	2540·2	2540·2
3793·6	„	3793·4	2529·1	2529·2
3779·75	„	3779·8	2519·8	2519·8
3770·1—	„	3770·0	2513·4	2513·1
3767·3	„	3767·0	2511·5	2511·1
3753·1	„	3753·0	2502·1 neu	—
3743·5	„ Rand eines Bandes	3743·5	2495·7	2495·7

Tafel V c (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*), $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Sonnenspectrum: Müller und Kempf, Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's reducirt auf Angström's Scala. Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3732·6	Cornu:	3732·4 Fe	2488·4	$\frac{H'}{2} = 2488·6$
3724·9	„	3725·0	2483·3	$\frac{H'}{2} = \begin{matrix}2483·7\\ 2483·06\end{matrix}$
3712·75	„	3713·0	2475·2 neu	—
3705·6	„	3705·6 Ca	2470·4	$\frac{H'}{2} = 2470·8$
3689·25	„	3689·1	2459·5	2459·2
3683·9	„	3683·9 Fe	2355·9	*2456·0* z. st.
3637·4	„	3637·6 Fe	2424·9 neu	(bei $\frac{H'}{2} = 2424·28$)
3600·1	„	3600·4	2400·1 neu	(bei 2399·4
3585·0	„	3585·0 Fe	2390·0	$\frac{H'}{2} = 2389·88$
3541·25	„	(3541·5 Fe)	2360·8	$\frac{H'}{2} = \begin{matrix}2360·6\\ 2360·2\end{matrix}$
3540·4	„	3540·0	2360·3	
3509·1			2339·4	$\frac{H'}{2} = 2339·15$
3505·0			2336·7	$\frac{H'}{2} = 2337·0$
3468·1	„	3467·7	2312·1	$\frac{H'}{2} = 2312·17$
3458·1	„	3458·0 Ni	2305·4 neu	—
3453·9—	„	(3453·3 Co)	2302·6 neu	—
3408·6	„	3408·7	2272·4	2272·2
3382·5	„	3383·0 ?	2255·0	$\frac{H'}{2} = 2254·92$
3346·5	„	3346·7 Ti	2231·0	$(\frac{H'}{2} = 2231·55)$

Tafel V c (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen (H, *b*) $\lambda' =$ (siehe Tafel V, 3. Colonne)	Sonnenspectrum		Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda' =$	Wasserdampf beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
	Müller und Kempf, Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Müller und Kempf's reducirt auf Angström's Scala. Cornu		
3306·75	Cornu:	3306·6	2204·5	$\frac{H'}{2} = 2204{\cdot}93$
3290·4			2193·6 neu	$\frac{H'}{2} = 2193{\cdot}43$
3287·75	„	3287·5	2191·8 neu	
3272·5	„	3272·5	2181·7 neu	
3267·5	„	3267·5	2178·3 neu	
3263·75	„	3263·8 Fe	2175·8 neu	
3251·0	„	3251·1	2167·3 neu	
3248·5	„	3248·6 Ni	2165·7 neu	
3217·75	„	*3218·0* 3217·5	2145·2 neu	
3204·0	„	3204·0	2136·0 neu	
3189·5	„	3189·5	2126·3 neu	
3184·0	„	3184·3	2122·7 neu	
3124·5	„	3124·6	2083·0 neu	$\frac{H'}{2} = 2083{\cdot}4$
3110·25	„	3110·0	2073·5 neu	
3086·6	„	3086·5	2057·7 neu	
2970·75	„	2970·7 Fe	1980·5 neu	
2911·9			1941·2 neu	
2891·9			1927·9 neu	
2861·1			1907·4 neu	
2835·75			1890·5 neu	
2832·4			1888·3 neu	
2783·75			1855·8 neu	
2757·75			1838·5 neu	
2639·4			1759·6 neu	

VI. Gruppe der Kadmiumstrahlen.

Tafel VI.

Kadmium (beobachtet von Hartley und Adeney) $\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, H, b) $\lambda' = \frac{7}{6}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar	Hydrogen (H, *b*) $\lambda'' = \frac{5}{4}\lambda' = \frac{5}{4}\cdot\frac{7}{6}\lambda =$
3209·0	3743·8	3743·7	4679·75
3177·0	3707·5	3707·0	4634·4
* **2986·1** V. VI.	3483·8	*3483·9* st.	**4345·7**
* 2964·5 V. VI.	3458·6	3458·2	4323·25
* **2909·9** V. VI.	3394·9	3394·5	**4243·6**
* **2868·0** V. VI.	3346·0	3346·2	**4182·5** [3]
2836·1	3308·8	3308·9	4136·0
* 2832·3 V. VI.	3304·35	3304·2	4130·4 [2]
* 2807·3 V. VI.	3275·2	*3275·5* st.	4094·0 [3]
* **2804·0** V. VI.	3271·3	3271·4	**4089·15**
2779·8	3243·1	Huggins: 3242·5 / Liveing: 3243·7	4053·9
* ? 2763·1 V. VI.	3223·6	(bei 3222·8	4029·5
* *2747·7*	3205·65	diffus: 3205·7 st.	4007·1 [3]
2743 Mascart	3200·2	3200·4	4000·2 [2]
* 2726·9 V. VI.	3181·4	3181·0	3976·7
* **2706·0** V. VI.	3157·0	3157·3	**3946·25**
* **2677·2** V. VI.	3123·4	3123·5 st.	**3904·25** [1]
2658·5	3101·6	3101·6 st.	**3877·0** [1]
2649·4	3091·0	*3090·6* st.	3863·7
2645·4	3086·3	3086·7 st.	3857·9

[1] Hydrogenspectrum, H. W. Vogel: 3904, 3877.

[2] Huggins' Sternspectra „α Aquilæ": 4131, 4000.

[3] Liveing und Dewar, in der Hydroxygenflamme: 4182·0 4094·2, 4006·7.

* Empirische (zumeist wohl nur scheinbare) Knoten- oder Verzweigungsstrahlen der V. und VI. Gruppe.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel VI (Fortsetzung).

Kadmium (beobachtet von Hartley u. Adeney) $\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, H, b) $\lambda' = \frac{7}{6}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar	Hydrogen (H, b) $\lambda'' = \frac{5}{4}\lambda' = \frac{5}{4}\cdot\frac{7}{6}\lambda =$
2639·7+	3079·65+	{Report 1886}: *3079·8* st.	**3849·6+** [2]
2639·5—	3079·4—	*3079·3* st.	**3849·3—** [1]
2635·3	3074·5	3074·4	**3843·1**
2632·7	3071·5	*3071·5* st.	**3839·4**
2629·1	3067·3	diffus: *3067·2* st.	**3834·1** [1, 2]
2624·8	3062·3	Huggins: *3062* st.	**3827·8**
* **2611·0** V. VI.	3046·2	Huggins: 3046	**3807·7** [2]
* **2598·8** V. VI.	3031·9	$\frac{H'}{2} = 3031·44$	**3789·9** [3]
2595·3	3027·8	§ 3027·8	3784·75
2592·0	3024·0	$\frac{H'}{2} = 3023·6$	3780·0
2587·8	3019·1	Huggins: 3019·5	3773,9
2585·0	3015·8	$\frac{H'}{2} = 3015·53$	**3769·8** [1, 3]
* **2574·2** {V. VI. Mascart}	3003·2	$\frac{H'}{2} = 3003·2$	**3754·0**
2572·2	3001·9	$\frac{H'}{2} = 3001·1$	3751·1 [3]
* **2563·2** V. VI.	2990·4	2990·5	**3738·0** [1]
2557·4	2983·6	diffus: 2983·8	**3729·5** [2, 3]
2555·0	2980·8	diffus: *2980·2* st. $\frac{H'}{2} = 2981·3$	**3726·0**
* 2547·2 V. VI.	2971·7	{Report 1886}: *2971·8*	3714·6
2544·5	2968·6	2968·5	**3710·75** [1, 3]
* 2488·2 V. VI.	2902·9	{Report 1886}: 2902·9; 1888 [3]: 2902·5	3628·6

[1] Hydrogenspectrum. H. W. Vogel: 3849, 3834; Cornu: 3769·4, 3738·3 (Nebelbild Nr. 1), 3710·7.

[2] Huggins Sternspectra: „Arcturus“: 3850; „α Aquilae“, „α Virginis“, „α Lyrae“ etc. 3834; „α Aquilae“: 3807·5; „Arcturus“: 3730.

[3] Liveing u. Dewar in der Hydroxygenflamme: 3789·6, 3769·5, 3751·0, 3729·3, 3710·3.

* Empirische Knotenstrahlen der V. und VI. Gruppe.

§ Nach Brit. Assoc. Report. 1886 ist 3027·8 die Mitte einer Doppellinie.

Tafel VI (Fortsetzung und Schluss.)

Kadmium (beobachtet von Hartley und Adeney) $\lambda =$	Wasserdampf (H_2O, H, b) $\lambda' = \frac{7}{6}\lambda =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar	Hydrogen (H, b) $\lambda'' = \frac{5}{4}\lambda' = \frac{5}{4}\cdot\frac{7}{6}\lambda =$
* *2469·3* V. VI.	2880·85	2881·1	3601·1
2418·5	2821·6	*2821·8* st.	**3527·0** [3]
2377·3	2773·5	2773·8	3466·9 [2]
* 2376·6 V. VI.	2772·7	2772·3	3465·9 [3]
2321·6 / 2321·8 Cornu	2708·5	$\frac{H'}{2} = 2708{\cdot}68$	**3385·7**
2318 Mascart	2704·3	2704·3	3380·4 [3]
2312·5 (L. Bell's 2312·83 in Rowland's Scala)	2697·9	2697·8	**3372·4**
2307·0	2691·5	2691·7	3364·4
* 2288·9 (V. VI.) / 2288·5 Cornu	2670·4 †	(bei 2671·1)	3338·0
2249·2	2624·1	diffus: *2624·3* st.	3280·1
2241·4	2615·0	*2614·6* z. st.	3268·7
* *2227·0* V. VI.	2598·2	2598·6	3247·7
(2217·1 ? Mascart)	(2586·6?)	2587·1	(3233·25?)
2196·4	2562·5	2562·6	3203·1
2194·5 Cornu	2560·25	$\frac{H'}{2} = 2560{\cdot}3$	3200·3
2146·8 (breit)	2504·6	2504·4	**3130·75**
2144·1 Cornu	2501·45	2501·4	3126·8

[2] Huggins Sternspectra. „Arcturus“: 3467.

[3] Liveing u. Dewar in der Hydroxygenflamme: 3527·3, *3465·9*, 3380·2.

* Empirische Knotenstrahlen der V. und VI. Gruppe.

† Vergleiche den zur Gruppe (H_2O, H, b) gehörigen Strahl 2670 des Magnesiums in meiner Schrift: „Math. Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle“. Tafel IV. S. 32.

Tafel VI a.

Hydrogen (H, b) $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Oxygen (O, O′, b) $\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, b) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
4679·75	5250·45[1]	3773·8 neu	
4634·4	5199·6	3737·2	3736·7
4354·7	**4885·8**	3511·6	3511·6
4323·25	4850·5[1]	3486·3	3486·2
4243·6	**4761·1**	3422·0	—3421·5?
4182·5	**4692·6**	3372·8	3373·2
4136·0	4640·35[1]	3335·2 neu	(bei 3335·9)
4130·4	4634·15	3330·8 neu	
4094·0	4593·2[1]	3301·4	*3301·3* §
4089·15	**4587·8**[1]	3297·5 neu	
4053·9	4548·2	3269·0	*3268·5* st.
4029·5	4520·9	3249·4	3249·8
4007·1	4495·7	3231·3	3230·9
4000·2	4488·0	3225·8	*3225·9* z. st.
3976·7	4461·7	3206·8 neu	(bei Hugg.: 3207·5)
3946·25	**4427·5**	3182·3	*3182·6* z. st.
3904·25	**4380·4**	3148·4	3148·0
3877·0	**4349·8**[1]	3126·4	3126·0
3863·7	4334·9[1]	3115·7	$\frac{H'}{2} = 3116·0$
3857·9	4328·3	3111·0	*3111·5* s. st. Huggins: 3111

[1] Im Oxygenspectrum: 5249·6 Schuster (negativer Pol, 4. Band im Grün von 5292 bis 5205); 4850 Schuster (am Rande eines sehr schwachen Bandes von 4850 bis 4841·6); *4640·6* Schuster (doppelt nach Huggins): 4593 Plücker; 4588 Huggins, (4349·0? Schuster), (4334? Plücker).

§ Der Strahl *3301·3* wurde laut brieflicher Mittheilung vom 13. September 1887 von Prof. Liveing in der Oxyhydrogenflamme beobachtet; er erscheint jedoch in den Philos. Transact., London 1888, p. 34 nicht angeführt; wahrscheinlich, weil er nicht in allen Photographien vertreten ist.

Tafel VIa (Fortsetzung).

Hydrogen (H, b) $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Oxygen (O, O′, b) $\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, b) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3849·6+	**4319·0+** [1]	3104·3+ neu	diffus: *3105·3* st.
3849·3—	**4318·7—** [1, 2]	3104·1— neu	Huggins: 3105 ‖
3843·1	**4311·8**	3099·1	*3099·0* st.
3839·4	**4307·6**	3096·1	*3096·3* st.
3834·1	**4301 7** [2]	3091·8	diffus: 3092·0 st.
3827·8	**4294 6**	3086·7	*3086·7* st.
3807·7	**4272·1**	3070·5	$\frac{H'}{2}$ = 3070·3 3070·0
3789·9	**4252·1**	3056·2	Report 1886: 3055·9
3784·75	4246·3	3052·0 neu	bei 3052·7 Report 1886: 3051·2
3780·0	4241·0 [2]	3048·2	3048·3
3773·9	4234·1	3043·3	3043·9
3769·8	**4229·5** [2]	3039·9	3039·9
3754·0	4211·8	3027·2	3027·6
3751·1	4208·55	3024·9	3025·2
3738·0	**4193·85** [3]	3014·3 neu	(bei 3013·6 *
3729·5	**4184·4** [1]	3007·5 neu	(bei 3008·2)
3726·0	4180·4	3004·7	3005·0
3714·6	4167·6	2995·5 neu	bei 2994·9 *
3710·75	**4163·25**	2992·3	Report 1886: 2992·2
3628·6	4071·1 [2]	2926·1	2926·3 Report 1886: 2925·6

[1] Im Oxygenspectrum: 4319·2 Schuster; 4318 Huggins, Salet; 4184 Salet.)

[2] Im Luftspectrum von Hartley und Adeney: 4318·7, 4302·0, *4240·6* neblig; *4228·9?* neblig; *4071·4.*

[3] Liveing und Dewar, in der Oxyhydrogenflamme: 4193·7.

‖ Der neblige Strahl des Wasserdampfes bei 3105 scheint ein mindestens dreifacher zu sein und aus 3105·3 und den sehr schwachen Strahlen 3104·3, 3104·1 zu bestehen.

* Mitten von Doppelstrahlen nach Brit. Assoc. Report. 1886, p. 170.

Tafel VIa (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen (H, b) $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Oxygen (O, O′, b) $\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, b) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3601·1	4040·2	2903·9	*2903·7* s. st.
3527·0	**3957·1**	2844·2	2841·4
3466·9	3889·7	2795·7	2795·7
3465·9	3888·6	2794·9	$\frac{H'}{2} = 2795·1$
3385·7	**3798·5**	2730·2	2729·9 / (2730·6)
3380·4	3792·6	2725·9	2726·1
3372·4	**3783·6**	2719·5	$\frac{H'}{2} =$ 2719·49 / *2719·8* st.
3364·4	3774·65 [3]	2713·0	$\frac{H'}{2} =$ 2712·5 / *2713·6*
3338·0	3745·1 [3]	2691·8	2691·7
3280·1	3680·1	2645·1	$\frac{H'}{2} =$ *2645·39* / 2645·7
3268·7	3667·3	2635·9	2635·7
3247·7	3643·8	2618·9	2618·9
(3233·25?)	3627·6 [3]	2607·3	$\frac{H'}{2} = 2606·8$)?
3203·1	3593·7	2583·0	2582·8
3200·3	3590·6	2580·7	2580·9
3130·75	**3512·5**	2524·6	2524·2
3126·8	3508·1	2521·4	2521·7

[3] Liveing und Dewar, in der Oxyhydrogenflamme: 3774·8, 3745·1, 3627·6.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

s. st. = sehr stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

z. st. = ziemlich stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

Tafel VI b.

Hydrogen (H, b) $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, b) $\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, b) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
4679·75	5552 2 [1]	3643·6	3643·0 (§)
4634·5	5498·5	3608·35 neu	—
4354·7	**5166·6**	3390·6	3390·3
4323·25	5129·3	3366 1 neu	—
4243·6	**5034·8**	3304·1	3304·2
4182·5	**4962·3**	3256·5	3256·4
4136·0	4907·1 [1]	3220·3	3220·0
4130·4	4900·5 [1]	3216·0	3215·9
4094·0	4857·3	3187·6	3187·6
4089 15	**4851·5**	3183·8	Huggins: 3184
4053·9	4809·7	3156·3	3156·4
4029·5	4780·8	3137·4	3137·4
4007·1	4754·1 [1]	3119·9 neu	(bei 3119·2)
4000·2	4746·0	3114·6	3114·3
3976·7	4718·1	3096·3	*3096·3* st.
3946·25	**4682·0**	3072·5	3072·6
3904·25	**4632·2**	3039·9	3039·9
3877 0	**4599·8** [1]	3018 6 neu	—
3863·7	4584·1	3008·3	3008·2
3857·9	4577·1	3003·7 neu	$\frac{H'}{2} = 3003·2$

[1] Im Oxygenspectrum: 5552·3 Schuster, am Rande des dritten Bandes im Grün, (von 5552 bis 5630) im Spectrum des negativen Poles; 4907, 4900, 4754, 4600 Plücker.

(§) Die Linie 3643·0 wurde laut brieflicher Mittheilung vom 13. September 1887 von Professor Liveing beobachtet; sie erscheint jedoch nicht in den Phil. Transact. 1888 angeführt; wahrscheinlich, weil sie nicht in allen Photographien vorkommt.

Tafel VI b (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda''=$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda''=$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda''=$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3849·6 +	**4567·3** +	2997·3 +	2997·8
3849·3 —	**4566·9** —	2997·0 —	2996·6
3843·1	**4559·6**	2992·2	(Report 1886) 2992·2 neben 2992·9
3839·4	**4555·2**	2989·4	(Report 1886) 2989·4
3834·1	**4548·9**	2985·2	2985·7
3827·8	**4541·5**	2980·3	diffus: *2980·2* st.
3807·7	**4517·6**	2964·7	(Report 1886): 2964·5 die mehr gebrochene eines Paares
3789·9	**4496·5**	2950·8	2950·7
3784·75	4490·4	2946·8	$\frac{H'}{2}=$ 2947 2946·5
3780·0	4484·7	2943·1	Huggins 2943
3773·9	4477·5	2938·4	2938·5
3769·8	**4472·6**	2935·1	2935·2
3754·0	4453·9	2922·85	(Report 1886) 2922·8 neblig
3751·1	4450·45 [1]	2920·6 neu	Mitte v. 2919·8 2921·5
3738·0	**4434·9**	2910·4	Huggins 2910
3729·5	**4424·9**	2903·8	*2903·7* s. st.
3726·0	**4420·7**	2901·1	2900·9
3714·6	4407·2	2892·2	(Report 1886) *2892·0*
3710·75	**4402·6** [2]	2889·2	2889·2
3628·6	4305·1	2825·2	2825·2

[1] Im Oxygenspectrum: 4450 Plücker.

[2] Hartley u. Adeney im Luftspectrum: 4402·6.

Tafel VI b (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Oxygen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von Liveing und Dewar
3601·1	4272·4	2803·8	$\frac{H'}{2}$ = 2804·2 / 2803·92
3527·0	**4184·6** [1]	2746·1	2745·9
3466·9	4113·3	2699·3	$\frac{H'}{2}$ = 2699·7 / 2699·28
3465·9	4112·1	2698·6	2698·8
3385·7	**4016·9**	2636·1	$\frac{H'}{2}$ = 2635·7 / 2636·0
3380·4	4010·6	2631·9	diffus: *2631·3* st. / $\frac{H'}{2}$ = 2631·82
3372·4	**4001·1**	2625·7	2625·7
3164·4	3991·6	2619·5 neu	(bei 2618·9)
3338·0	3960·3 [3]	2598·9	2598·6
3280·1	3891·6	2553·9	$\frac{H'}{2}$ = *2554·2* / 2553·4 st.
3268·7	3878·1	2545·0	$\frac{H'}{2}$ = 2545·6 / 2544·77
3247·7	3853·2	2528·7	2529·2
(3233·25 ?)	3836·1	2517·4	2517·5
3203·1	3800·3	2493·9	2493·8
3200·3	3797·0	2491·8	2492·3
3130·75	**3714·4**	2437·6	$\frac{H'}{2}$ = *2437·6* / 2437·2
3126·8	3709·8	2434·5	$\frac{H'}{2}$ = 2434·4

[1] Im Oxygenspectrum: 4184 Salet.

[3] Liveing und Dewar in der Oxy-Hydrogenflamme: 3960·1.

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

s. st. = sehr stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.

z. st. = ziemlich stark.

Tafel VI c.

Hydrogen (H, *b*); λ″ = (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Sonnenspectrum		Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
	Müller und Kempf. Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Müller und Kempf's — reducirt auf Angström's Scala. Cornu		
4679·75	4680·63	*4679·7*	3119·8	bei *3119·2* z. st.
4634·4	4635·04	*4634·1*	3089·6	3089·8
4354·7	4355·46	*4354·6*	2903·1	Report 1886: 2902·9
4323·25	4324·32	*4323·6*	2882·2	2882·5
4243·6	4244·65	*4243·8*	2829·1	2829·2
4182·5	4183·63	*4182·8*	2788·3	2788·3
4136·0	4136·82	*4136·0*	2757·3	*2757·0* z. st.
4130·4	4130·94	*4130·1*	2753·6	$\frac{H'}{2}$ = 2753·4, 2753·1
4094·0	4094·68	*4093·9*	2729·3 neu	bei 2729·9
4089·15	4090·28	*4089·46*	2726·1	2726·1
4053·9	4054·50	*4053·7*	2702·6	$\frac{H'}{2}$ = 2702·2
4029·5	4030·59	*4029·8*	2686·3	2686·5
4007·1	4007·68	*4006·9*	2671·4	2671·1
4000·2	4000·80	*4000·0*	2666·8 neu	(bei 2666·0)
3976·7	3977·16	*3976·4*	2651·15	2650·7, *2651·3* st.
3946·25	3947·14	*3946·35*	2630·8	diffus: *2631·3* st.
3904·25	3905·09	*8904·3*	2602·8	2603·2
3877·0	Cornu:	*3877·2*	2584·7	2584·4
3863·7	„	*3863·5*	2575·8 neu	—
3857·9	„	*3858·0*	2571·9 neu	($\frac{H'}{2}$ = 2571·4)

st. = stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.
z. st. = ziemlich stark, verglichen mit den benachbarten Strahlen.
s. st. = sehr stark, „ „ „ „ „

Tafel VI c (Fortsetzung).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Sonnenspectrum: Müller und Kempf. Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's — reducirt auf Angström's Scala. Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3849·6+	Cornu:	3850 (Band)	2566·4 +	$\frac{H'}{2}$ = 2567·0
		3849·7 (Band)		= *2566·8*
3849·3—	„	3849 (Band)	2566·2 —	$\frac{H'}{2}$ = 2565·77
				2565 6
3843·1	„	3842·9	2562·1	2562·6
3839·4	„	3839·2	2559·6	*2559·6* st.
3834·1	„	3834·5	2556·1	2556·4 z. st.
3827·8	„ bei Fe	3827·7	2551·9 neu	($\frac{H'}{2}$ = 2551·39)
3807·7	„	3807·9	2538·5	2538·9
3789·9	„ Fe	3789·9	2526·6 neu	($\frac{H'}{2}$ = 2527·1)
3784·75	„ Rand eines Bandes	3785·3	2523·2	$\frac{H'}{2}$ = 2523·55
3780·0	„	(3780·2) 3779·8	2520·0	2519·8
3773·9	„	*3773·5*	2515·9 neu	bei 2515·1
3769·8	„	*3769·8*	2513·2	2513·1
3754·0	„	*3754·4*	2502·7	2503·1
3751·1	„	(3751·0) *3751·4*	2500·7	$\frac{H'}{2}$ = 2501·35
				2501·4
3738·0	„	(3737·6?)	2492·0	2492·3
3729·5	„	3729·9	2486·3	$\frac{H'}{2}$ = 2485·25
				2485·8
3726·0	„	3726·3 (v)	2484·0	$\frac{H'}{2}$ = 2484·22
				2483·7
3714·6			2476·4	$\frac{H'}{2}$ = 2476·0
3710·75	„	3711	2473·8 neu	bei *2474·5*
3628·6			2419·1 neu	$\frac{H'}{2}$ = *2418·66*
				(2419·8)

(v) am stärker gebrochenen Rande eines Bandes.

Tafel VI c (Fortsetzung und Schluss).

Hydrogen (H, *b*); $\lambda'' =$ (Siehe Tafel VI, 4. Colonne)	Sonnenspectrum: Müller und Kempf. Potsdamer Publication 1886. Eigene Scala	Sonnenspectrum: Müller und Kempf's — reducirt auf Angström's Scala. Cornu	Wasserdampf $\frac{2}{3}\lambda'' =$	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
3601·1			2400·7 neu	—
3527·0	Cornu:	*3527·0* Fe	2351·3	2351·6
3466·9	„	(3467·6?)	2311·3 neu	—
3465·9	„	*3465·6* Fe	2310·6	2310·1
3385.7	„	3385·8	2257·1	$\frac{H'}{2} = 2257{\cdot}4$
3380·4	„	3380·5	2253·6 neu	—
3372·4	„	3372·5	2248·3	$\frac{H'}{2} = 2248{\cdot}67$
3364·4	„	*3364·5* Ni 3364·0 Ni	2242·9	$\frac{H'}{2} = 2242{\cdot}6$
3338·0	„	(3338·3 Ti?)	2225·3	$\frac{H'}{2} = 2225{\cdot}16$
3280·1	„	3280·4	2186·7 neu	—
3268·7	„	3268·5	2179·1 „	—
3247·7	„	*3248·0* 3247·6	2165·1 „	—
(3233·25?)	„	3233·3	2155·5 „	—
3203·1	„	3203·4 *3203·0*	2135·4 „	—
3200·3	„	3200·3	2133·5 „	—
3130·75	„	3130·7	2087·2 „	$\frac{H'}{2} = 2087{\cdot}25$
3126·8	„	3126·9	2084·5 „	—

Über das Additionsproduct von Papaverin mit Phenacylbromid

von

Dr. **Erhard v. Seutter.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Professors v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1888.)

Im Anschluss an meine im Juli-Hefte dieser Berichte [1] veröffentlichte Arbeit über die additionelle Verbindung des Papaverins mit Orthonitrobenzylchlorid erlaube ich mir ein Additionsproduct desselben Körpers mit Phenacylbromid zu beschreiben, das ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmiedt dargestellt habe.

Die Darstellung des Additionsproductes von Chinolin [2] und Isochinolin[3] mit Phenacylbromid gelingt am besten durch mässiges Erwärmen molecularer Mengen der Bestandtheile in Äther oder Benzol. Die Ausbeuten sind hierbei nahezu quantitative, während bei Einwirkung der Componenten ohne Anwendung eines Lösungsmittels zum grössten Theil schmierige Producte erhalten werden. Ich glaubte daher auch hier zunächst ein indifferentes Lösungsmittel anwenden zu sollen, machte aber bald die Erfahrung, dass im vorliegenden Falle ein günstiges Resultat auf diese Weise nicht erhalten wird, und versuchte daher die gewünschte Verbindung durch Erwärmen der Bestandtheile im trockenen Zustande zu erhalten.

10 *g* Papaverin und 6 *g* Phenacylbromid wurden fein pulverisirt und innig mit einander gemengt drei Stunden auf

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX. Bd., S. 857.

[2] Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIX., S. 3338.

[3] Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. IX, S. 675.

70—80° erwärmt. Die farblose Masse wird schon nach zehn Minuten gelb, dann rothgelb und flüssig, schliesslich erstarrt sie zu einer dunkelgelben Masse mit einzelnen grünen Stellen. Das Festwerden der Reactionsmasse tritt nach circa einstündigem Erwärmen ein und damit dürfte auch das Ende der Reaction angezeigt sein. Die Reactionsmasse wurde mit viel Wasser wiederholt ausgekocht, wobei alles bis auf sehr wenig roth gefärbtes Öl in Lösung geht. Die Extracte werden heiss filtrirt; aus den Filtraten krystallisirt das Additionsproduct sehr rasch in gelben, grossen Krystallen aus. Die trüben Mutterlaugen wurden eingeengt, filtrirt, zur Entfernung des überschüssigen Phenacylbromids mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und so noch eine geringe Menge von Krystallen neben ziemlich viel dunkelgefärbten öligen Producten erhalten. Ich habe Grund anzunehmen, dass das Entstehen dieser öligen Nebenproducte vermieden werden kann, wenn die Extraction der Reactionsmasse mit warmem Wasser ohne jedes Aufkochen vorgenommen wird. Die Ausbeute würde dann wohl, wie bei anderen Additionsproducten des Papaverin, eine fast quantitative werden. Auf diese Vermuthung werde ich gegen Schluss dieser Abhandlung nochmals zurückkommen.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung des Papaverin mit Phenacylbromid krystallisirt in gelben, langen Pyramiden mit sehr spitzem Winkel, die eine fächerförmige Gruppirung zeigen. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in den kalten Flüssigkeiten unlöslich. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung ebenfalls löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten der Lösungsmittel. Die klare, wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, trübt sich schon nach wenigen Minuten, auf welche Erscheinung ich weiter unten näher zu sprechen komme. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit schön carminrother Farbe. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches schwer zu bestimmen ist, da dieselben sehr schnell an der Luft verwittern. Dem verschiedenen Wassergehalt entsprechend, ist auch der Schmelzpunkt verschieden. Wasserfreie, bei 110° getrocknete Substanz wurde bei 190° weich und schwarz und zersetzte sich bei 194° unter lebhafter Gasentwicklung.

0·2009 *g* Substanz gaben 0·0732 Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5COCH_2Br$
Br....	14·98	14·87

Zur Wasserbestimmung wurde eine Reihe von Versuchen unternommen.

I. Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, zwischen Fliesspapier abgepresst, fein verrieben und zuerst im Exsiccator, dann bei einer Temperatur von 105—110° zur Gewichtsconstanz gebracht. Die Substanz verfärbt sich, sie wird unansehnlich graubraun.

II. Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst, fein verrieben und circa eine Stunde am Thonteller liegen gelassen, dann über Schwefelsäure im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebracht.

III. Substanz, die vorher länger als 24 Stunden am Thonteller gelegen hatte, wurde über Schwefelsäure im Exsiccator zur Constanz gebracht.

IV. Frische Krystalle wurden gut zwischen Filtrirpapier abgepresst, fein pulverisirt, circa eine Viertelstunde am Thonteller liegen gelassen und über Schwefelsäure im Exsiccator zur Constanz gebracht.

Die erhaltenen Resultate folgen:

I.	0·3967 *g*	Substanz	verloren 0·0295 *g*	Wasser.
II.	0·3848 *g*	„	„ 0·0158 *g*	„
III.	0·4825 *g*	„	„ 0·0186 *g*	„
IV.	0·3309 *g*	„	„ 0·0275 *g*	„

In 100 Theilen:

Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5COCH_2Br$	
I.	II.	III.	IV.	+ 1 Mol. H_2O	+ 2½ Mol. H_2O
7·44,	4·10,	3·86,	8·31	3·24	7·72

Hieraus folgt, dass die Substanz 2½ Mol. Krystallwasser enthält und beim Liegen an der Luft hiervon durch Verwitterung 1½ Mol. verliert.

Salpetersaures Salz

$C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2NO_3 + 2H_2O$.

0·5 *g* bromwasserstoffsaures Salz wurden in viel heissem Wasser gelöst und kochend mit salpetersaurem Silber gefällt. Aus dem Filtrat vom Bromsilber fällt das salpetersaure Salz sehr rasch in schwach gelbgefärbten, prächtigen, fächerförmig angeordneten Spiessen aus.

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich. Der Schmelzpunnkt ist je nach dem Wassergehalt ein verschiedener. Bei einer Probe wurde ein Weichwerden schon bei 125°, bei einer anderen erst bei 145° wahrgenommen. Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung erfolgte bei 173°.

0·3348 *g* Substanz gaben bei $B = 749\,mm$ und $t = 23°$, $N_t = 17·5\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2.NO_3$
N	5·80	5·38

Die Wasserbestimmung ergab folgende Resultate:

I. 0·2144 *g* Substanz verloren 0·0151 *g* Wasser:
II. 0·3611 *g* „ „ 0·0263 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO, CH_2NO_3 + 2H_2O$
	I.	II.	
H_2O ...	6·76	7·28	6·71

Pikrinsäureverbindung

$C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2—C_6H_2(NO_2)_3O$.

Moleculare Mengen des Additionsproductes und von pikrinsaurem Ammon wurden, in heissem Wasser gelöst, warm zusammengegossen. Es fällt sofort ein gelber, krystalliner Niederschlag des Pikrates aus, der abfiltrirt und mit kaltem und heissem Wasser gewaschen wurde. Auf dem Filter bildet der Körper eine schön gelbe, verfilzte Masse mit Seidenglanz. Das Pikrat

ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten in schönen, seidenglänzenden Nadeln aus.

Bei 180° wird der Körper weich und schmilzt bei 182° unter vorhergehender Schwärzung.

Bichromsaures Salz

$(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2)_2Cr_2O_7$.

Eine kalt gesättigte, wässerige Lösung des Additionsproductes wurde mit einer Lösung von bichromsaurem Kali im Überschuss versetzt. Der entstandene orange gefärbte, voluminöse Niederschlag wurde gut mit Wasser gewaschen, in warmem Wasser gelöst und auskrystallisiren gelassen. Es krystallisirt in langen, fächerförmig angeordneten Spiessen von lebhafter gelber Farbe.

0·2045 *g* Substanz, die bei 100° getrocknet waren, gaben 0·0272 Chromoxyd, entsprechend 0·0357 Chromsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5CO\,CH_2)_2Cr_2O_7$
CrO_3	17·45	17·44

Salzsaures Salz

$C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2Cl$.

1 *g* bromwasserstoffsaures Salz wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung circa $^1/_2$ Stunde mit frisch gefälltem Chlorsilber im grossen Überschuss gekocht, filtrirt, das Filtrat eingeengt und über Schwefelsäure im Vacuum zur Krystallisation stehen gelassen. Es krystallisiren prachtvolle, mehrere Centimeter lange Nadeln des chlorwasserstoffsauren Salzes aus. Dieselben sind gelb gefärbt und haben Seidenglanz. Sie enthalten Krystallwasser. Wegen Mangels an Substanz konnte nur eine Wasserbestimmung ausgeführt werden. Dieselbe lässt auf 6 Mol. Krystallwasser schliessen. Die Substanz wird bei 105° weich, bei 114° durchsichtig gelb, bei 125° wieder undurchsichtig. Das Krystallwasser wurde den Krystallen durch Schwefelsäure im Exsiccator

entzogen. Die wasserfreien Krystalle sind hellrosa gefärbt und färben sich beim Liegen an der Luft durch Wasseranziehen in wenigen Minuten wieder gelb.

0·1279 *g* Substanz gaben 0·0348 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_6CO\,CH_2Cl$
Cl	6·79	7·20

0·1594 *g* Substanz verloren 0·0304 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2Cl + 6H_2O$
H_2O	19·07	17·9

Platinchloriddoppelsalz

$(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2Cl)_2Pt\,Cl_4$.

Zur Darstellung desselben wurde eine Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchloridlösung im Überschuss gefällt. Es fällt das schwach röthlich gefärbte Platinchloriddoppelsalz aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich und scheidet sich aus der Lösung krystallinisch aus.

0·3378 *g* Substanz gaben 0·0519 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	15·36	14·85

Schwefelsaures Salz.

Dasselbe wurde erhalten durch Fällung des bromwasserstoffsauren Salzes in heisser wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Silber in nicht grossem Überschuss. Es wurde vom Bromsilber abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und über Schwefelsäure im Vacuum auskrystallisiren lassen.

Das schwefelsaure Salz bildet mehrere Centimeter lange, gelbe Nadeln, die sich ziemlich leicht in warmem Wasser lösen. Die durch Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator vom reichlich vorhandenen Krystallwasser befreiten Krystalle sind schön orangegelb gefärbt.

Base aus Papaverinphenacylbromid.

Eine kalte Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes wurde mit verdünnter Natronlauge in nicht grossem Überschuss versetzt. Es fällt sogleich ein orangerother voluminöser Niederschlag aus. Es wurde filtrirt mit kaltem Wasser gut gewaschen und abgesaugt. In kaltes Wasser eingetragen, veränderte sich der Niederschlag in keiner Weise, bei geringem Erwärmen färbt er sich jedoch gelb, bleibt aber auch beim Aufkochen unlöslich. In Alkohol löst sich in der Kälte sehr wenig mit rother Farbe, bei Erwärmen tritt rasch Entfärbung der Lösung und des Niederschlages ein und beim Aufkochen des Alkohols geht Alles in Lösung. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich sehr rasch ein Körper in farblosen Krystallnadeln aus. Die rothe Verbindung ist in Äther unlöslich, in Benzol mit rother Farbe löslich. Aus der Benzollösung scheiden sich neben wenig gefärbten Krystallnadeln schmierige Körper ab. Schwefelkohlenstoff löst mit rother Farbe; aus der Lösung krystallisiren sternförmig angeordnete gelbe Spiesse aus. Chloroform löst gleichfalls mit rother Farbe, unter Hinterlassung eines gelben, krystallinen Rückstandes. Es gelang also in keiner Weise, den orange gefärbten Körper in krystallisirter Form zu erhalten, da sich aus allen Lösungsmitteln ungefärbte oder wenig gefärbte Körper ausschieden.

Die Vermuthung, dass diese Entfärbung mit einer Wasserabgabe verbunden sei, wurde durch die Erscheinungen beim Erwärmen der trockenen Substanz, sowie durch die Schmelzpunktbestimmung bestärkt, und fand durch die Analyse ihre Bestätigung.

Der feinpulverisirte rothe Körper wurde, nachdem er im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebracht worden war, zuerst auf 60° erwärmt, er färbt sich hellrosa; dann wurde die Temperatur auf 70° gesteigert, wobei ein Gelbfärben des Körpers eintritt

und endlich bis auf 80° erwärmt. Die Substanz ist nun farblos, mit einem bräunlichgelben Anfluge an der Oberfläche.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung trat Entfärbung bei 75° ein, bei 178° erweichte die Substanz und schmolz bei 185—187°.

Es wurde nun, zur Bestimmung der abgegebenen Wassermenge, rothe Substanz im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebracht und dann successive auf 60, 70 und 80° erwärmt, bis wieder Gewichtsconstanz eintrat.

Hiebei gaben:

0·2286 *g* Substanz 0·0022 *g* H_2O ab.

Dies entspricht, in Procenten ausgedrückt, einer Wasserabgabe von 0·96% H_2O.

Die Umwandlung des Körpers:

$$C_{20}H_{21}NO_4C_6H_5COCH_2OH$$

in den Körper:

$$\begin{matrix} C_{20}H_{21}NO_4, & C_6H_5COCH_2 \\ C_{20}H_{21}NO_4, & C_6H_5COCH_2 \end{matrix} \Big\rangle O$$

erfordert eine Wasserabgabe von 1·89%.

Es ergibt sich also für die Annahme, dass der rothe Körper das Hydroxyd ist und durch Wasserabgabe in das weisse Oxyd übergeht, ein Manco an Wasser von beinahe 1%. Dieses Manco lässt sich dadurch erklären, dass der rothe Körper schon im Exsiccator Wasser abgegeben hat, das für die Bestimmung verloren ging. Die rothe Substanz, die über Nacht am Thonteller gelegen war, verlor im Exsiccator 0·0034 *g* H_2O, beim nachherigen Erwärmen 0·0022 *g* H_2O. Beide Verluste addirt, ergeben in Procenten einen Wasserverlust von 2·41%, also ein Plus gegen den theoretisch verlangten Verlust von 0·52%.

Auch konnte beobachtet werden, dass sogar bei längerem Liegen an der Luft am Thonteller der rothe Körper sich oberflächlich entfärbte.

Dass die bei 80° zur Gewichtsconstanz gebrachte weisse Substanz in der That das Oxyd ist, wurde durch die Analyse bewiesen.

0·2055 *g* Substanz gaben 0·5421 *g* CO_2 und 0·1091 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2)_2O$
C	71·92	72·10
H	5·89	6·00.

Das Phenacylpapaveriniumoxyd, wie man den Körper: $(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2)_2O$ nennen kann, wird, wie schon erwähnt, aus Alkohol in farblosen Krystallnadeln erhalten. Er ist in Wasser und Äther unlöslich, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Als charakteristische Eigenschaft des Körpers zeigt die alkoholische Lösung desselben schöne, blauviolette Fluorescenz. Sämmtliche Salze des Papaveriniumoxyds haben stark bitteren Geschmack, die Base selbst ist, entsprechend ihrer Unlöslichkeit, geschmacklos.

Der Schmelzpunkt liegt, wie bereits angeführt, bei 186—187°, nachdem bei 180° Erweichung erfolgt ist.

Ich komme nun noch auf eine Erscheinung zu sprechen, die sich bei den Salzen des Additionsproductes von Papaverin mit Phenacylbromid zeigte, und die ich bereits oben erwähnte. Die klaren Lösungen des bromwasserstoffsauren, salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Salzes trüben sich sehr rasch, wenn sie zum Sieden erhitzt werden.

Es wurde 1 *g* bromwasserstoffsaures Salz in viel heissem Wasser gelöst und die vollkommen klare Lösung 23 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten trübte sich die Flüssigkeit, nach einer Stunde war bereits eine erhebliche Quantität eines röthlich-weissen, krystallinen Niederschlages ausgeschieden. Nach 23 Stunden wurde das Erwärmen unterbrochen und heiss filtrirt. Auf dem Filter blieb eine fast farblose krystalline Masse, die in kaltem wie heissem Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol leicht löslich ist. Aus dem Alkohol scheiden sich farblose Krystallnadeln aus, die durch ihr Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als Phenacylpapaveriniumoxyd $(C_{20}H_{21}NO_4, C_6H_5CO\,CH_2)_2O$ erkannt wurden. Es war etwa die Hälfte des angewendeten bromwasserstoffsauren Salzes zerlegt worden; durch fortgesetztes Kochen dürfte noch

mehr, eventuell Alles, unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

Diese Zersetzung unter Abscheidung der unlöslichen Base dürfte auch eingetreten sein bei der Extraction des Additionsproductes aus der Reactionsmasse mit kochendem Wasser und hieraus die eingangs erwähnte schlechte Ausbeute zu erklären sein.

Dies ist vielleicht ein Fingerzeig für die Darstellung der Basen aus jenen Papaverinadditionsproducten, wo die Abscheidung mit Alkalien bisher nicht geglückt ist.

Über die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin

von

Otto Margulies.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1888.)

Im Einverständniss mit den Herren Dr. Herzig und Zeisel und im Anschluss an deren unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen“ [1] veröffentlichte Arbeit, habe ich die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin studiert.

Ich begann diese Untersuchung in der Erwartung, dass entweder die Reaction im Ganzen und Grossen so verlaufen werde, wie die von Herzig und Zeisel studierte, und möglicherweise gerade jene Methylsubstitutionsproducte des Phloroglucins, die den nicht krystallisirten Äthylphloroglucinen dieser Forscher entsprechen, in fassbarer Form erhalten werden könnten, oder dass die Producte der Methylirung des Phloroglucins vielleicht einem ganz anderen Typus, sei es dem des secundären oder bitertiären Phloroglucins angehören könnten.

Das Experiment hat nun gezeigt, das neben Homologen des bisecundären Phloroglucins, und zwar als Hauptproduct, pentamethylirtes secundäres Phloroglucin entsteht, und darin unterscheidet sich der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin wesentlich von dem von Herzig und Zeisel studierten Processe.

[1] Monatshefte f. Chemie, IX., S. 217 u. 882.

Methylirung von Phloroglucin mit Jodmethyl und Kali.

Dem Verhältniss von 1 Molekül Phloroglucin zu 6 Molekülen Ätzkali entsprechend, trug ich in eine 10percentige, lauwarme Auflösung von Kali in 97percentigem Alkohol, nach dem Verfahren von Will gereinigtes Phloroglucin ein und liess Jodmethyl zufliessen. Die Reaction verlief anfangs unter freiwilliger Erwärmung und wurde auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei sich ein Öl abschied. Behufs Trennung der in Kali löslichen Producte von in Kali unlöslichen, wurde der Kolbeninhalt mit überschüssigem Kali versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther so lange mit wässeriger Kalilauge gewaschen, bis die Waschlauge farblos ablief. Die zuerst erhaltene, alkalische Flüssigkeit, mit den Waschlaugen vereinigt, wurde angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und dieser hinterliess nach dem Abdestilliren ein harziges, braungefärbtes Product, das wieder in derselben Weise wie oben mit Jodmethyl, Kali und Alkohol behandelt wurde, und wieder in Kali lösliches und in Kali unlösliches Product in ätherischem Auszuge lieferte, welch' letzteres mit dem bei der ersten Operation erhaltenen vereinigt wurde.

I. Die in Kali unlöslichen methylirten Phloroglucine

haben sich als ein Gemenge von secundärem Pentamethylphloroglucin mit den Monomethyläthern des dreifach und vierfach methylirten secundären Phloroglucins erwiesen. Die ätherischen Lösungen des in Kali unlöslichen Productes hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers einen Rückstand, der aber nicht immer dieselbe Beschaffenheit und Zusammensetzung besass. Bei den ersten Versuchen erhielt ich diese Substanz als dunkel gefärbtes, nicht krystallisirendes Öl. Später, als ich von einem reineren Phloroglucin ausging, erhielt ich sie in Form eines hellgelb gefärbten Liquidum's, das nach einigem Stehen zu Decimeter langen, spiessigen Krystallen, die von einem Öl durchtränkt waren, erstarrte.

Die Analysen, die an dem Rohproducte verschiedener Darstellungen vorgenommen wurden, zeigten, dass auch seine Zusammensetzung eine nicht constante war. Die Zahlen bewegten sich innerhalb der für Tetra- und Pentamethylphloroglucin berechneten Werthe. Dieser in Kali unlösliche Theil der Reactionsproducte war daher unzweifelhaft ein von Fall zu Fall in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge.

Methoxylbestimmungen, die mit dem Rohproducte ausgeführt wurden, zeigten, dass wenigstens ein Theil der eingetretenen Methylgruppen an Sauerstoff gebunden war.

Der Hauptsache nach aber besteht dieses Gemenge aus

Pentamethylphloroglucin,

eben jenem schön krystallisirenden Körper, der vorhin flüchtig erwähnt wurde. Einmal im Besitz von Krystallen dieser Verbindung, war es mir ein Leichtes, durch Aussaat derselben das in Kali unlösliche Rohproduct jedesmal zum theilweisen Erstarren zu bringen.

Von den Krystallen wurde abgesaugt und dieselben mehrmals aus Aether umkrystallisirt, bis die Substanz den constanten und scharfen Schmelzpunkt 80° *C.* zeigte.

Nachfolgende Analysen wurden an Producten verschiedener Darstellungen ausgeführt:

I. 0·2388*g* Substanz gaben 0·5897*g* Kohlensäure u. 0·1765 Wasser
II. 0·2454 „ „ 0·6074 „ 0·1845 „

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_5O_3$
C....	67·34	67·48	67·34
H....	8·21	8·35	8·16

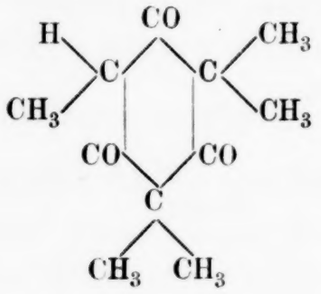
Als ich in der Erwartung, dass hier der Methyläther des bisecundären Tetramethylphloroglucins vorliege, versuchte, den Methoxylgehalt der Substanz zu bestimmen, nahm ich zu meiner Überraschung wahr, dass beim Kochen mit Jodwasserstoff auch nicht die Spur Jodmethyl gebildet wurde, denn auch nach zwei-

stündigem Kochen mit Jodwasserstoff im Zeisel'schen Apparate wurde kein Jodsilber ausgeschieden.

Die Verbindung enthält demnach keine der fünf eingetretenen Methylgruppen an Sauerstoff gebunden. Sie enthält ausserdem kein Hydroxyl, denn sie ist in Kali unlöslich, und überdies konnte festgestellt werden, dass eine alkoholische Lösung derselben auf Zusatz auch einer sehr geringen Menge Bromwasser bleibend gelb gefärbt wurde, dass somit die Substanz nicht fähig ist, Brom additionell aufzunehmen.

Die Annahme von doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in diesem Pentamethylphloroglucin ist daher nicht statthaft. Damit harmonirt auch das Verhalten der Verbindung gegen Oxydationsmittel.[1] Von Kaliumpermanganat wird das in Essigsäure gelöste Pentamethylploroglucin selbst nach mehrstündigem Erhitzen nicht angegriffen. Ebenso resistent verhielt sich die Substanz gegen concentrirte Salpetersäure selbst in der Kochhitze.

Alle diese Beobachtungen zusammengenommen lassen für das Pentamethylphloroglucin kaum eine andere Formel als die eines pentamethylirten secundären Phloroglucins als möglich erscheinen:



Bloss eine Beobachtung steht mit einer solchen Deutung der Constitution des Körpers nicht in gutem Einklange: die Indifferenz

---

[1] Siehe Baeyer Ann. d. chem. 245. S. 247.

Ich habe zwar nicht, wie Baeyer, alkalisches Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel in Anwendung gebracht, glaube aber, und es liegen dafür viele Beispiele vor, dass ungesättigte Verbindungen auch von sauern Oxydationsmitteln angegriffen werden müssten.

des Pentamethylphloroglucins gegen Phenylhydrazin. In alkoholischer Lösung mit diesem Reagens erhitzt, blieb die Verbindung ganz unverändert.

Die Einwirkung von Hydroxylamin wurde bis jetzt nicht versucht.

Da das in Kali unlösliche Rohproduct, wie oben nachgewiesen, methoxylhältige Verbindungen enthielt, das Pentamethylphloroglucin aber methoxylfrei ist, so mussten sich in den öligen Mutterlaugen des letzteren jene Körper vorfinden. In der That konnte auch nachgewiesen werden, dass neben gelöstem Pentamethylphloroglucin die Methyläther des Tri- und Tetramethylphloroglucins darin vorhanden sind.

Das ölige Filtrat des Pentamethylphloroglucins wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, und es ging hiebei die Hauptmenge des Öles bei 30*mm* Druck zwischen 153—155° C anscheinend unzersetzt über.

Eine vollständigere Trennung der Gemengtheile wurde jedoch erst durch Abkühlen des Destillates, welches neue Krystallansätze zeigte, erzielt, indem die ausgeschiedenen Krystalle von noch vorhandenem Öle bei niedriger Temperatur durch Absaugen und Abpressen getrennt wurden.

Die Krystalle erwiesen sich als Pentamethylphloroglucin.

Der auch in der Kälte ölig verbliebene Antheil wurde mit Jodwasserstoff gekocht und die gebildeten Producte mit Äther extrahirt.

Die Ätherlösungen wurden, um secundäres Pentamethylphloroglucin von in Kali löslichen Producten zu trennen, mit Kalilauge behandelt, die kalischen Lösungen vereinigt, angesäuert und mit Äther extrahirt. Der Äther hinterliess nun einen theilweise krystallinischen Rückstand, der sich als aus zwei verschiedenen Verbindungen bestehend erwies. Es blieb nämlich ein Theil davon selbst beim Kochen mit Benzol ungelöst, von dem abfiltrirt wurde.

Der ungelöst gebliebene Antheil wurde aus sehr verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, und endlich in Form von farblosen, dünnen, rechtwinklig begrenzten Täfelchen mit dem Schmelzpunkt 184° C. erhalten.

Die Verbrennung ergab folgendes auf

Trimethylphloroglucin

stimmendes Resultat:

0·2144*g* Substanz gaben 0·5071*g* Kohlensäure und 0·1380 Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3O_3(CH_3)_3$
C.....64·51	64·29
H ..... 7·14	7·14

Das Trimethylphloroglucin ist fähig, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen. So ist es in Kalilauge und Natriumcarbonat leicht löslich. Eine acidimetrische Bestimmung zeigte dass 1 Molekül der Verbindung durch 1 Molekül Ätznatron neutralisirt wird.

0·1016*g* Substanz sättigten 1·8 *cm*³ einer Natronlauge vom Titre 0·01355*g* NaOH, während die Bildung von $C_9H_{11}NaO_3$ 1·78 *cm*³ NaOH erfordert.

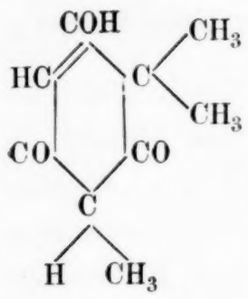
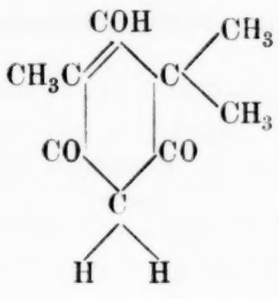
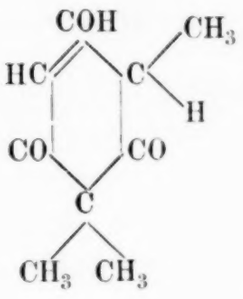
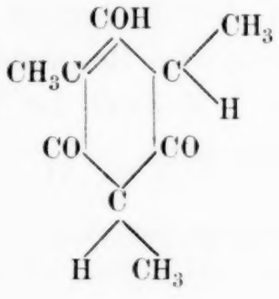
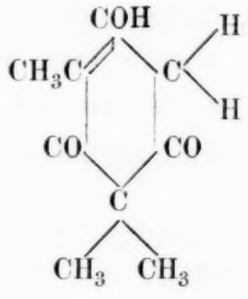
Die alkoholische Lösung des Trimethylphloroglucins nahm schon in der Kälte Brom unter Entfärbung auf. Nachdem soviel Brom hinzugefügt war, dass die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt blieb, wurde durch Zusatz von Wasser ein krystallinischer, bromhältiger Körper gefällt. Im Filtrat war Bromwasserstoffsäure deutlich nachweisbar. Leider gestattete mir die kleine Menge Substanz, die für diesen Versuch verfügbar war, nicht eine exacte quantitative Bestimmung der verbrauchten Menge Brom und der gebildeten Menge Bromwasserstoff.

Das krystallinische Bromproduct löste sich leicht in Kali, liess sich aber durch Säure schwer wieder ausfällen. Sein Schmelzpunkt war 90° C.

Auf Zusatz von Kaliumpermanganat zur Natriumcarbonatlösung des Trimethylphloroglucins trat augenblickliche Reduction des Permanganates ein.

Man konnte demnach das Trimethylphloroglucin für eine ungesättigte Verbindung halten, wenn auch der Verlauf der Einwirkung von Brom sich nicht als ein glatter Additionsprocess

erwiesen hatte. Eine einfache additionelle Vebindung des Trimethylphloroglucins mit Halogenen ist aber auch von vorne herein nicht zu erwarten, denn welche von den fünf nachfolgenden Formeln wir dem Trimethylphloroglucin auch zuschreiben,

so wird doch der erste Effect der Bromaddition die Bildung einer unbeständigen Gruppe C(OH) Br sein, die sich unter Abspaltung von HBr in CO umwandeln muss. Es wäre dadurch erklärt, warum Bromwasserstoff gebildet wird, obwohl die äusseren Erscheinungen der Einwirkung von Brom den gewöhnlich bei einer Addition beobachteten entsprechen.

Eine weitergehende Discussion an das Verhalten des Trimethylphloroglucins gegen Brom zu knüpfen, halte ich für verfrüht, so lange dieser Vorgang nicht einem genaueren Studium unterworfen ist.

Bisecundäres Tetramethylphloroglucin.

Ausser dem Trimethylphloroglucin liess sich aus den mit Jodwasserstoffsäure gekochten öligen Mutterlaugen des Pentamethylphloroglucins noch eine zweite Verbindung gewinnen, die

sich vermöge ihrer Löslichkeit in Benzol leicht vom Trimethylphloroglucin trennen liess.

Ich erhielt den Körper in Form von farblosen, kleinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 114° C. zeigten.

Die Verbrennung stimmte auf Tetramethylphloroglucin:

0·1512*g* Substanz gaben 0·3638*g* Kohlensäure und 0·1066*g* Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C.....65·61	65·93
H..... 7·80	7·69

Der Körper ist in Natriumcarbonat leicht löslich, und auf Zusatz von Kaliumpermanganat trat sofort Reduction ein.

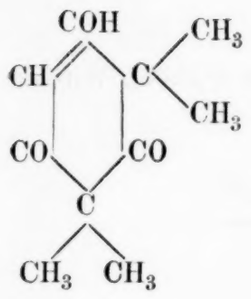
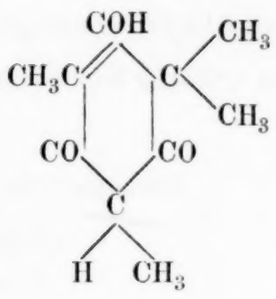
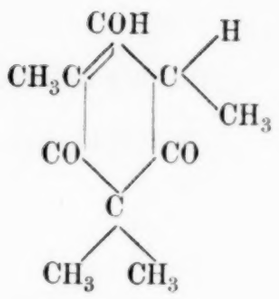
Auch hier wurde eine acidimetrische Bestimmung vorgenommen, und es zeigte sich, dass 1 Molekül der Verbindung durch 1 Molekül Ätznatron neutralisirt wird.

0·3410*g* Substanz sättigten 5·4 *cm*³ Natronlauge von Titre 0·01355*g* NaOH während die Bildung von $C_{10}H_{13}O_3Na$ 5·54 *cm*³ erfordert.

Auch eine quantitative Bromaddition wurde ausgeführt, aus der hervorging, dass die Verbindung zwei Atome Brom addirt, die Hälfte des addirten Broms aber auf Wasserzusatz als Bromwasserstoff abspaltet.

Es wurden 0·2797g Substanz in kalt gehaltener alkoholischer Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt. Es wurden 0·2303g Brom verbraucht, während dem Verhältniss $C_{10}H_{14}O_3$: Br_2 0·2453g Brom entsprechen. Auf Wasserzusatz fiel ein krystallinisches Bromproduct aus, das zwischen 64° und 68° C. schmolz. Im Filtrat wurden 0·1322g als Bromwasserstoff vorhandenes Brom, d. i. 57·4% des ursprüglich zugesetzten gefunden.

Man darf nach dem Vorausgegangenen annehmen, dass das Tetramethylphloroglucin eine Hydroxylgruppe enthält, die ihm Phenolcharakter verleiht. Mit Rücksicht auf seine genetische Beziehung zum Phloroglucin wird für diese Verbindung eine der drei folgenden Formeln in Anspruch genommen werden müssen:

Jede der drei Formeln lässt erwarten, dass die Verbindung im Stande sein könnte, zwei Atome Brom additionell aufzunehmen, und die Hälfte des addirten Broms in Folge der intermediären Bildung der unbeständigen Gruppe C(OH)Br als Bromwasserstoff abzuspalten. Die vorhin für diese Reaction gegebenen Zahlen stehen mit dieser Interpretation in ziemlich gutem Einklange. Immerhin ist noch eine eingehendere Untersuchung des Bromirungsproductes des Tetramethylphloroglucins sehr wünschenswerth.

II. In Kali lösliche Phloroglucine.

Die bei der Methylirung des Phloroglucins erhaltene alkalische Flüssigkeit enthält neben braunen, nicht krystallisirenden Körpern, über deren Natur mir bis jetzt nichts bekannt ist, ebendasselbe Tri- und Tetramethylphloroglucin, deren Darstellung aus dem in Kali unlöslichen Öle ich soeben beschrieben habe, und die im ursprünglichen Reactionsgemenge wohl nur als Monomethyläther enthalten gewesen sein konnten.

Aus dem rohen Gemisch dieser beiden Phloroglucine, wie es als in Kali lösliches Reactionsproduct erhalten worden war, wurden beide Substanzen isolirt, wie oben rein dargestellt, und sie zeigten die oben angegebenen Schmelzpunkte 184° und 114° C.

Die Verbrennungen ergaben:

Trimethylphloroglucin

0·1832 *g* Substanz gaben 0·4337 *g* Kohlensäure und 0·1188 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$
C.....64·57	64·29
H..... 7·21	7·14

Tetramethylphloroglucin

0·2180*g* Substanz gaben 0·5254*g* Kohlensäure und 0·1566*g* Wasser

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C.....	65·73	65·93
H.....	7·98	7·69

Ich konnte auch feststellen, dass beide Substanzen, zwei Stunden im Zeisel'schen Apparate mit Jodwasserstoffsäure gekocht, keine Abscheidung von Jodsilber hervorriefen, und die aus der Jodwasserstoffsäure zurückgewonnenen Verbindungen erwiesen sich als unverändert.

Die Identität dieser aus dem Reactionsproducte der Phloroglucinmethylirung direct erhaltenen Verbindungen mit dem früher beschriebenen aus seinem Monomethyläther gewonnenen Tri- respective Tetramethylphloroglucin, erscheint daher genügend erwiesen.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd

von

Felix Hugo Hayman.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1888.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. Ludwig[1] wurde die Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn dargelegt. Der Verfasser bediente sich bei seinen Versuchen der Methoden, welche Zeisel und Alic bei einer ähnlichen Arbeit über den Crotonaldehyd (welche bis jetzt nicht publicirt ist) für vortheilhaft befunden. Einer Anregung des Herrn Professors Lieben folgend, untersuchte ich das Verhalten des von Lieben und Zeisel durch Condensation von Acet- und Propionaldehyd erhaltenen Tiglinaldehydes[2] gegen schweflige Säure. Ich fand dabei, dass man durch Behandlung mit schwefliger Säure, je nach den Versuchsbedingungen einen sulfonirten Valeraldehyd oder eine Oxypentandisulfonsäure erhält, von denen die letztere durch Abspaltung von schwefliger Säure in den ersteren überzugehen vermag.

Der sulfonirte Valeraldehyd wird durch Oxydation in sulfonirte Valeriansäure, durch nascirenden Wasserstoff aber in sulfonirten Amylalkohol umgewandelt.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein Tiglinaldehyd, der nach der Methode von Lieben und Zeisel im hiesigen Laboratorium dargestellt worden war.

---

[1] Monatsh. f. Chemie, 1888, S. 658 ff.

[2] Monatsh. f. Chemie 1886, S. 53 ff.

Einwirkung wässeriger schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur.

Mit Berücksichtigung der Beobachtungen von Zeisel und Alic durfte von vornherein angenommen werden, dass auch der Tiglinaldehyd schweflige Säure in zweifacher Weise zu addiren vermag. Einerseits konnten H und SO_3H an je eines der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome treten, anderseits an das Sauerstoff- und Kohlenstoffatom der Formylgruppe, diese in den Atomcomplex $CH.OH.SO_3H$ umwandelnd.

Der Hauptzweck der nachfolgenden Versuche lag nun darin, zu beobachten, unter welchen Umständen der eine und der andere Fall eintritt. Zwei parallele Darstellungswege der Aldehydsulfonsäuren wurden zu diesem Ende eingeschlagen. Zuerst wurden 5 *g* Tiglinaldehyd mit circa 50 cm^3 Wasser unter Eiskühlung in einer Flasche mit schwefliger Säure übersättigt. Das Gefäss wurde fest verstopft, geschüttelt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach drei Stunden war vollständige Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit wurde (unter Eiskühlung) mit Baryumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Das anfangs klare Filtrat schied schon beim Stehen, mehr noch bei dem darauffolgenden Einengen im Vacuum, wobei eine Temperatur von 35° nicht überschritten wurde, eine beträchtliche Menge von Baryumsulfit aus, welches nur durch Zersetzung des Baryumsalzes einer wenig beständigen Sulfonsäure entstanden sein konnte.

Das Filtrat vom Baryumsulfit hinterliess beim Eindampfen im Vacuum einen gummiartigen Rückstand von einer Zusammensetzung, die für ein Gemenge von oxypentandisulfonsaurem Baryum und valeraldehyd-sulfonsaurem Baryum stimmte. Man kann also behaupten, dass durch die Einwirkung von schwefliger Säure bei niedriger Temperatur entweder ein Gemenge von Disulfonsäure und Monosulfonsäure entstanden ist, oder vielleicht nur Disulfonsäure, welche nach der Neutralisation theilweise im Sinne folgender Gleichung in das Baryumsalz des sulfonirten Valeraldehydes, Baryumsulfit und schweflige Säure zerfällt:

$$2C_5H_{10}O(SO_3)_2\,Ba = (C_5H_9OSO_3)_2\,Ba + BaSO_3 + H_2SO_3$$

0·47125*g* der vacuumtrockenen Substanz gaben 0·376*g* CO_2 und 0·15325*g* H_2O.[1]

0·3325*g* der vacuumtrockenen Substanz gaben 0·1784*g* $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden
	$(C_5H_9OSO_3)_2Ba$	$C_5H_{10}O(SO_3)_2Ba$	
C	25·69	15·40	21·77
H	3·85	2·61	3·61
Ba	29·33	35·77	31·53

Um zu erfahren, ob durch Einwirkung von schwefliger Säure bei höherer Temperatur vielleicht ausschliesslich Disulfonsäure gebildet wird, wurden bei einem anderen Versuch 10*g* des Aldehyds unter Eiskühlung mit schwefliger Säure übersättigt und hierauf im zugeschmolzenen Rohre circa vier Stunden auf 65° erhitzt. Es war vollständige Lösung eingetreten, der Rohrinhalt sah bräunlich aus. Die weitere Behandlung war dieselbe wie früher.

Auch diesmal schied sich während des Eindestillirens und nachfolgenden Abdampfens Baryumsulfit in bedeutender Menge aus. Es musste daher der Versuch, ein Salz der Disulfonsäure zu isoliren, wegen der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen aufgegeben werden.

Hingegen liess sich das Baryumsalz einer Sulfonsäure von der Zusammensetzung $C_5H_9OSO_3H$ leicht isoliren, indem ein solches Gemenge von mono- und disulfonsaurem Baryum, wie es bei den bereits beschriebenen Versuchen erhalten wird, bei Gegenwart von überschüssigem Baryumcarbonat anhaltend gekocht wurde. Dies geschah in einer Kohlensäureatmosphäre, um eine Oxydation des erwarteten sulfonirten Aldehyds hintanzuhalten. Das gebildete Baryumsulfit, sowie das überschüssige Baryumcarbonat wurden abfiltrirt; das vollkommen neutrale Filtrat wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocket. Das so erhaltene Salz zeigte indess jetzt beim Auflösen einer Probe in Wasser deutlich saure Reaction. Wie später gezeigt werden wird, lag hier das Baryumsalz eines sulfonirten Valeraldehyds vor, welches

[1] Diese und alle nachfolgenden Verbrennungsanalysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

leicht durch Oxydation in das Salz der entsprechenden sulfonirten Valeriansäure überzugehen vermag. Diese Eigenschaft erklärt auch das Sauerwerden des ursprünglich neutralen Salzes.

0·1715 *g* Substanz gaben 0·15375 *g* CO_2 und 0·0625 *g* H_2O.

0·359 *g* Substanz gaben 0·17275 *g* $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_9OSO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
C	24·79	24·45
H	4·12	4·05
Ba	28·24	28·29

Diese Analyse bedurfte einer Correctur. Wie schon erwähnt, hatte sich die Formylgruppe des Valeraldehyd - sulfonsauren Salzes durch freiwillige Oxydation zum Theil in die Carboxylgruppe verwandelt. Die dadurch neu entstandene Acidität des Salzes wurde durch Titriren mit Kalilauge ermittelt, und daraus die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs berechnet. Dabei entsprach je einem Molekül Kali ein Atom Sauerstoff. Zog ich die so gefundene Gewichtsmenge Sauerstoff von dem Gewichte der Substanz ab, so erhielt ich die eigentliche Gewichtsmenge, welche zur Analyse verwendet worden war. Mit dieser Correctur stellen sich die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Baryumbestimmung wie folgt:

0·17 *g* Substanz (das ist nach Abzug von 0·0015 *g* für aufgenommenen Sauerstoff) gaben 0·15375 Co_2 und 0·0625 *g* H_2O.

0·356 *g* Substanz (nach Abzug von 0·003 *g* für aufgenommenen Sauerstoff) gaben 0·17275 *g* $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_9OSO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
C	24·79	24·67
H	4·12	4·09
Ba	28·24	28·53

Zu meinem Bedauern fehlte mir die Zeit, durch sorgfältige Darstellung und Analyse eines neuen Präparates diese Analysen

zu controliren, welche an einem in kleiner Menge erhaltenen Präparate ausgeführt worden waren.

Was die Disulfonsäure betrifft, so ist ihre Existenz an anderer Stelle nachgewiesen, nämlich bei der Oxydation mit Brom. Dabei scheidet sich Baryumsulfat aus, was nur unter der Voraussetzung eines disulfonsauren Salzes möglich ist. Auch durch die Thatsache, dass das Baryumsalz der präsumptiven Disulfonsäure beim Erhitzen Baryumsulfit ausscheidet, erscheint ihre Existenz sicher gestellt.

Es lässt sich nicht feststellen, ob bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd bei höherer oder auch bei niederer Temperatur bloss die Disulfonsäure entsteht, welche nachträglich dissociirt, oder ein Gemenge von Di- und Monosulfonsäure. Es ist aber bewiesen dass das disulfonsaure Baryumsalz der Dissociation zu monosulfonsaurem Baryum, Baryumsulfit und schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur theilweise bei 100° vollständig anheimfällt.

Reduction der Tiglinaldehydsulfonsäuren.

Eine Partie von 20 *g* Tiglinaldehyd wurde mit schwefliger Säure gesättigt und eine Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei diesem Verfahren entsteht, wie früher gezeigt wurde, ein Gemisch von Monosulfonsäure und Disulfonsäure. In dieses Product wurde Natriumamalgam, und zwar mehr als die doppelte Menge, die durch die Theorie gefordert wird, eingetragen. Das Amalgam, welches circa vierprocentig war, wurde in kleinen, gewogenen Partien zugesetzt und durch Hinzufügen der entsprechenden Mengen einer titrirten Schwefelsäure die Flüssigkeit immer schwach sauer erhalten. Nach beendeter Reaction wurde das Quecksilber entfernt, mit Natronlauge neutralisirt und zur Hälfte abdestillirt. Dabei giengen äusserst geringe Mengen eines öligen, stark riechenden Productes über. Die Flüssigkeit, weiter eingeengt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, schied den grössten Theil des gebildeten Natriumsulfats ab. Die Mutterlauge des erhaltenen Natriumsulfats wurde nach entsprechender Einengung der Behandlung mit Alkohol so oft unterworfen, bis die Schwefel-

säurereaction im Filtrat der letzten Ausscheidung verschwunden war. Dabei erhielt ich eine gelbe, syrupöse Masse, welche das (wahrscheinlich nicht reine) Natriumsalz eines sulfonirten Amylalkohols darstellte.

Dass wirklich diese Verbindung vorlag, erhellt daraus, dass diese Substanz, mit Kalk erhitzt, neben schwefligsaurem und schwefelsaurem Calcium, wie aus Nachfolgendem zu ersehen ist, ein Gemenge von Tiglylalkohol und Amylalkohol lieferte.

Mit Ätzbaryt gekocht zeigte der Körper einen nicht sehr starken, aber doch deutlich erkennbaren Geruch nach Tiglinaldehyd, was offenbar von der Reduction entgangener Substanz herrührte.

Da unter diesen Umständen eine Analyse kaum zu scharf stimmenden Zahlen führen konnte, wurde davon abgesehen, und das Product sofort einer Behandlung im oberwähnten Sinne unterworfen.

Zu diesem Ende wurde der Syrup in frisch gebrannten Kalk aufsaugen gelassen, das Gemisch auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, hierauf mit überschüssigem frisch gebranntem Kalke verrieben und in mehreren Partien der trockenen Destillation aus Glasröhren unterworfen. Dies geschah mit Vortheil in einem Wasserstoffstrom. Das Destillat, ein braunes Öl, wurde durch Destillation mit Wasserdampf vorläufig gereinigt, wobei geringe Mengen einer braunen, harzigen Substanz hinterblieben. Die Ausbeute an Rohproduct betrug etwa 50 Procent des Aldehyds. Das Öl wurde mit Potasche getrocknet und fractionirt destillirt. Ein grosser Theil gieng zwischen 120—140° farblos über. Der höher siedende Rückstand war nicht unbeträchtlich. Derselbe wurde nicht weiter berücksichtigt.

Lieben und Zeisel haben für das Gemenge von gesättigtem Alkohol $C_5H_{12}O$ und ungesättigtem Alkohol $C_5H_{10}O$, das sie durch directe Reduction des Tiglinaldehyds mit Eisenfeile und Essigsäure erhielten, eine Siedetemperatur von 125—135° gefunden.

In der Voraussetzung, dass wirklich ein solches Gemenge vorlag, wurde diese Fraction in der ungefähr fünfzigfachen

Menge Wassers gelöst, mit Brom bis zur eintretenden Gelbfärbung versetzt und hierauf am Rückflusskühler durch 12 Stunden gekocht. Durch diese Behandlung sollte etwa vorhandener Tiglylalkohol durch das Bromadditionsproduct hindurch in das zugehörige Pentenylglycerin umgewandelt werden, während etwa vorhandener Amylalkohol dabei keine Veränderung erfahren konnte. Die Flüssigkeit, welche sich gelblich gefärbt hatte, wurde zur Hälfte abdestillirt; dabei gieng ein gelbes Öl über. Da Lieben und Zeisel die Beobachtung gemacht hatten, dass durch Einwirkung von Wasser auf die Dibromadditionsproducte der ungesättigten Alkohole immer auch eine kleine Menge der zugehörigen ungesättigten Aldehyde gebildet wird, wurde das Öl, welches durch eine Reihe von Destillationen aus dem wässerigen Antheil des ersten Destillates abgeschieden worden war, mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Sein Volumen nahm bei dieser Behandlung äusserst wenig ab. Da wenig Aussicht vorhanden war, das Öl, dessen Menge durch die Präparation sehr abgenommen hatte, zur Analyse genügend trocken und rein zu erhalten, wurde es durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das leichter zu reinigende Acetat über geführt und dieses nach entsprechender Reinigung der Analyse unterworfen. Der vermuthliche Alkohol wurde mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet und destillirte zwischen 138—143° über. (uncorrigirt). Lieben und Zeisel fanden für das Acetat des Methyläthylcarbincarbinols den Siedepunkt 141·6 (corrigirt). Die Elementaranalyse zeigte die erwarteten Zahlen.

I. 0·15975 *g* Substanz gaben 0·378 *g* CO_2 und 0·151 *g* H_2O.
II. 0·165 *g* Substanz gaben 0·388 *g* CO_2 und 0·153 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{11}OC_2H_3O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	64·41	64·53	64·13
H	10·77	10·50	10·30

Die Analyse allein konnte allerdings nicht entscheiden, ob nicht der Verbindung vielleicht der Essigester eines ungesättigten

Amylalkohols beigemengt sei. Dies ist nun nach den Erfahrungen von Lieben und Zeisel wenig wahrscheinlich; nichtsdestoweniger wurde die Abwesenheit irgend einer ungesättigten Verbindung noch dadurch erwiesen, dass ich mich überzeugte, dass einige Tropfen der Substanz schon durch das in einem Tropfen Bromwassers enthaltene Brom bleibend gelb gefärbt wurden und demnach nicht die Eigenschaft zeigten, Brom additionell aufzunehmen.

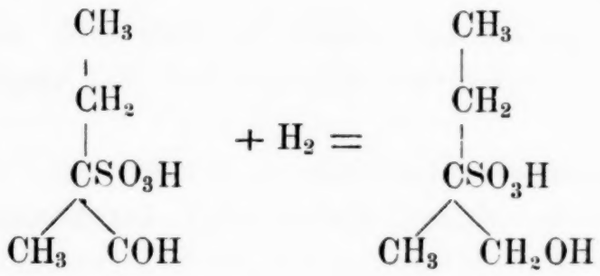
Wenn das Rohproduct der trockenen Destillation der reducirten sulfonsauren Natriumsalze mit Kalk neben dem soeben besprochenen gesättigten Alkohol noch einen ungesättigten enthalten hatte, musste dieser neben Bromwasserstoffsäure als Pentenylglycerin in jener Flüssigkeit zu finden sein, die nach dem Bromiren, Kochen am Rückflusskühler und Abdestilliren zur Hälfte als Rückstand erhalten worden war. Der Weg zur Auffindung des Glycerins war durch die Arbeiten von Lieben und Zeisel vorgeschrieben. Die Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd in der Wärme digerirt, um den grössten Theil der Bromwasserstoffsäure zu binden. Hierauf wurde vom Bromblei und überschüssigen Bleioxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, der Schwefelwasserstoff verjagt, die letzten Reste von Bromwasserstoff durch Silberoxyd gefällt, geringe Mengen in Lösung gegangenen Silbers wieder mit Schwefelwasserstoff entfernt, endlich dieser wieder verjagt und concentrirt. Die concentrirte Flüssigkeit wurde zur Reinigung mit Alkoholäther extrahirt. Die alkoholisch-ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten einen schwach gefärbten Syrup, der im Vacuum bis zur constanten Gewichtsabnahme getrocknet wurde. Derselbe zeigte süsslichen Geschmack und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_5H_9(OH)_3$ stimmten.
0·11325 *g* Substanz gaben 0·20725 *g* CO_2 und 0·0985 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{12}O_3$	Gefunden
C	50·00	49·90
H	10·00	9·66

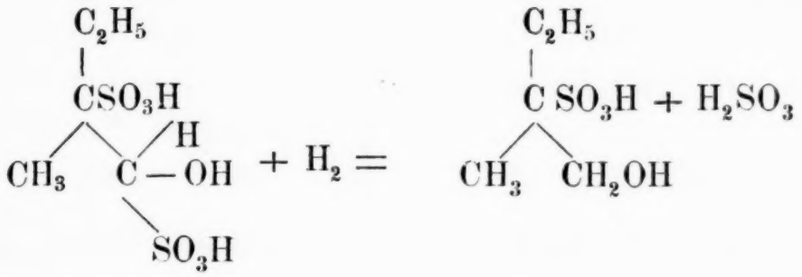
Werfen wir einen Rückblick auf die Reihe von Veränderungen, vermittelst welcher das ursprüngliche Gemisch von

Oxypentandisulfonsäure und Valeraldehydsulfonsäure schliesslich in ein Gemenge von Amylalkohol und Tiglylalkohol übergeführt wurde, so sehen wir nacheinander folgende Reihe von Reactionen sich abspielen:

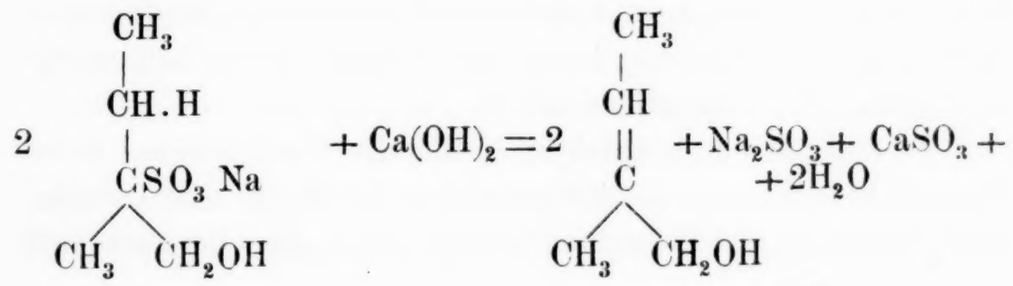
I. Valeraldehydsulfonsäure wird durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Oxypentansulfonsäure umgewandelt.



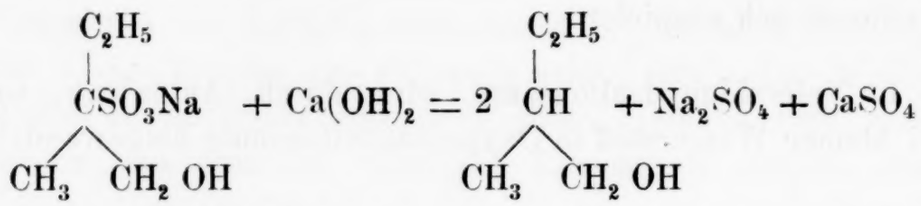
II. Oxypentandisulfonsäure wird durch Aufnahme von Wasserstoff in Oxypentansulfonsäure und schweflige Säure gespalten.



III. Durch Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ wird das oxypentansulfonsaure Natrium, indem die Elemente des sauren Natriumsulfit abgespalten werden und die mit ihnen verbunden gewesenen Kohlenstoffatome gegenseitig in doppelte Bindung treten, der Tiglylalkohol gebildet.



IV. Gleichzeitig mit dem sub III angedeuteten Processe spielt sich ein zweiter zur Bildung des Methyläthylcarbincarbinols führender ab:



Der Tiglylalkohol wurde in Dibromid und Pentenylglycerin, der erhaltene Amylalkohol in Amylacetat übergeführt.

In vorstehenden Gleichungen wurde, ohne dass bis jetzt ein Beweis dafür erbracht worden wäre, angenommen, dass der eine Schwefelsäurerest an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden ist. Diese Annahme hat sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, wenn man bedenkt, dass auch Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure und ähnliche Verbindungen, wenn sie mit solchen ungesättigten Substanzen sich additionell vereinigen, welche die Gruppe

enthalten, zu Verbindungen führen, die den elektro-negativen Theil des addirten Moleküls an das tertiär gebundene Kohlenstoffatom gebunden besitzen.

Oxydation der Tiglinaldehydsulfonsäure.

Einen weiteren Beweis für die bereits gegebene Deutung der Reaction zwischen schwefliger Säure und Tiglinaldehyd darf man in der leichten Überführbarkeit der dabei entstehenden Mono- und Disulfonsäure in sulfonirte Valeriansäure erblicken — unter dem Einflusse von Brom und Wasser, eines bekanntlich mild wirkenden Oxydationsmittels.

Zu einer aus 12 *g* Aldehyd in bereits beschriebener Weise dargestellten Lösung des Baryumsalzes der Mono- und Disulfonsäure wurde so viel Brom hinzugefügt, dass dieselbe auch nach

mehrtägigem Stehen im Sonnenlichte eine starke Bromfarbe bei behielt. Während dieser Operation schied sich Baryumsulfat aus, dessen Menge 22 *g* betrug. Wäre aus der angewandten Menge Tiglinaldehyd bloss oxypentandisulfonsaures Baryum in theoretischer Menge entstanden, so hätten 33·28 *g* Baryumsulfat gefunden werden müssen gemäss der Gleichung;

$$C_5H_{10}O(SO_3)_2Ba + 2Br_2 + 2H_2O = C_5H_{10}O_2SO_3 + BaSO_4 + \\ + 4HBr.$$

Die Lösung wäre in diesem Falle baryumfrei gewesen.

Wäre aber der Tiglinaldehyd durch die Einwirkung der schwefligen Säure vollständig bloss in valeraldehydsulfonsaures Baryum übergeführt worden, so hätte die Oxydation nach der Gleichung:

$$(C_5H_9OSO_3)_2Ba + 2Br_2 + 2H_2O = (C_5H_9O_2SO_3)_2Ba + 4HBr$$

verlaufen müssen, welche die Bildung von Baryumsulfat ausschliesst und fordert, dass die Lösung auch nach der Oxydation noch baryumhältig sei. In Wirklichkeit war im Filtrat vom Baryumsulfat noch Baryum nachweisbar. Da, wie es sich weiter zeigen wird, die Bildung der sulfonirten Valeriansäure nachgewiesen werden konnte, so ist auch durch diese Beobachtung festgestellt, dass durch die Addition von schwefliger Säure zu Tiglinaldehyd sowohl Monosulfonsäure als Disulfonsäure gebildet wird.

Nach vollendeter Oxydation wurde der Überschuss des Broms durch Erhitzen und gleichzeitiges Durchleiten eines Gasstroms beseitigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure vom Baryum befreit; hierauf successive mit Bleioxyd, Schwefelwasserstoff, Silberoxyd und abermals Schwefelwasserstoff die vorhandene Bromwasserstoffsäure entfernt und schliesslich concentrirt. Die concentrirte Lösung wurde in zwei Theile getheilt und aus einem durch Kochen mit Silberoxyd das Silbersalz, aus dem andern durch Versetzen mit Baryumcarbonat das Baryumsalz dargestellt.

Das Silbersalz krystallisirt in farblosen gestreiften Prismen, die sich beim langsamen Auskrystallisiren zu kleinen Büscheln zusammensetzen. Das Salz scheint mässig zersetzlich, löst sich

schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, und enthält kein Krystallwasser.

Die Silberbestimmung wurde durch Titration nach Volhard ausgeführt.

0·3029 *g* Substanz entsprachen 17·9 cm^3 einer Rhodankaliumlösung, von der 1 $cm^3 = 0·003008$ *g* Cl.

0·2475 *g* Substanz gaben 0·1365 *g* CO_2 und 0·047 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_2SO_3Ag_2$	Gefunden
C	15·15	15·04
H	2·11	2·02
Ag	54·28	54·54

Das Baryumsalz krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in heissem nicht merklich leichter. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es erst bei 150° vollständig verliert.

0·1762 *g* Substanz gaben 0·0475 *g* H_2O und 0·115 *g* Co_2.

0·393 *g* Substanz gaben 0·2725 *g* $BaSO_4$.

0·255 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtsconstanz 0·014 *g* H_2O. Bei höherem Erhitzen (auf 175°) blieb das Gewicht unverändert.

	Berechnet für $C_5H_8O_2SO_3Ba+H_2O$	Gefunden
C	17·91	17·80
H	2·98	2·99
Ba	40·89	40·77
H_2O	5·37	5·49

Zum Schlusse sei es mir gegönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel für die berathende Unterstützung, die sie mir während des Verlaufs der Arbeit in freundlichster Weise angedeihen liessen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes

von

Sigmund v. Wroblewski,

Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 4 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1888.) [1]

§. I. Die Zusammendrückbarkeit als Untersuchungsmittel.

Die vorliegende Untersuchung ist dem Wunsche entsprungen, die Bedingungen, unter welchen das Wasserstoffgas flüssig wird, zu ermitteln. Von allen Gasen hat sich bloss der Wasserstoff bis jetzt als renitent erwiesen und allen Bemühungen Trotz geboten, ihn in den Zustand überzuführen, bei welchem eine durch die Meniscusfläche begrenzte Flüssigkeit von dem auf ihr lastenden Dampfe unterschieden werden kann. Und ohne Feststellung dieser Bedingungen hätte die lange Kette der Untersuchungen, denen ich sechs Jahre meines Lebens und alle Mittel, über die ich verfügte, geopfert habe, keinen richtigen Abschluss — in der Lehre von der Verflüssigbarkeit der Gase würde das wichtigste Endglied fehlen.

---

[1] Diese Abhandlung ist mit dem nachfolgenden Schreiben bei der kais. Akademie eingelangt:

Herr Prof. Dr. S. v. Wroblewski hat ein Manuscript zurückgelassen, das, obgleich noch unvollständig, die Resultate seiner letzten Arbeit umfasste. Dasselbe war für die kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien bestimmt und ich habe es, dem Wunsche des Verfassers folgend, mit Zustimmung der Familie, zum Drucke vorbereitet. Es zeigte sich nothwendig etliche Correcturen anzubringen und dem Ganzen einige Anmerkungen hinzuzufügen, welche ich so kurz wie möglich gefasst habe.

Ich habe die Ehre gleichzeitig mit diesem Schreiben das Manuscript der kaiserl. Akademie zu übermitteln.

Krakau, 17. October 1888. J. v. Zakrzewski,

Assistent der Lehrkanzel für Physik an der k. k. Universität in Krakau.

Wenn die Ermittelung dieser Bedingungen mit Überwindung von enormen Schwierigkeiten verbunden war, so war daran nicht nur die experimentelle Seite des Gegenstandes schuld. Die bereits vorhandenen Vorstellungen über das Verhalten des Wasserstoffes trugen zur Erschwerung der Untersuchung nicht unwesentlich bei.

In der That gibt es keinen zweiten Körper, von dem man so verschiedene Ansichten hätte und dem man so verschiedene Eigenschaften beilegte wie dem Wasserstoffe.

So wäre nach der Ansicht, die sich Van der Waals[1] auf Grund der Experimente Cailletet's[2] über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes bildete, die kritische Temperatur dieses Gases nur wenig von —273° C. entfernt. Nach Sutherland,[3] der sich auf ähnliche Versuche von Amagat[4] stützt, würde diese Temperatur etwa —242·4° C. betragen und der kritische Druck hätte den Werth von 22 Atmosphären. Nach Sarrau[5] würde aus denselben Versuchen als kritische Temperatur —174·2° C. und als kritischer Druck 98·9 sich ergeben.

Nach Pictet wäre die Erstarrung des Wasserstoffes in einer dickwandigen höchstens auf —140° C. abgekühlten Kupferröhre nicht nur möglich, sondern würde noch ausreichen, um durch die auf diese Weise entstandene Verstopfung der Röhre, das unter dem Drucke von 315 Atmosphären befindliche Gas minutenlang abzusperren.[6]

Nach Cailletet würde schon eine Abkühlung des Wasserstoffes mittelst der flüssigen schwefligen Säure auf —29° C. und dann eine plötzliche Entlastung vom Drucke von etwa 300 Atmosphären genügen, um eine Nebelbildung zu erzielen. Dabei ist zu bemerken, dass diese Entlastung nicht auf die Weise geschieht, dass der comprimirte Wasserstoff in die Atmosphäre entweichen könnte, da das sich ausdehnende Gas das Quecksilber und das

---

[1] V. d. Waals, Die Continuität des gas. und flüssigen Zustandes. Deutsche Übersetzung, S. 102. 1881. Über den kritischen Druck hat v. d. Waals keine Angabe gemacht.

[2] Cailletet, Comptes rendus 70, p. 1131. 1870.

[3] Sutherland, Phil. mag. (5), Vol. 24, p. 186. 1887.

[4] Amagat, Ann. d. Ch. (5), Vol. 22, p. 353. 1881.

[5] Sarrau, Compt. rend. 94, p. 847. 1882.

[6] Pictet, Ann. de Ch. et de Phys. (5) 13. p. 219. 1878. Die Wandstärke der Röhre betrug 5·5 *mm*, der innere Durchmesser 4 *mm*. Ibd. S. 173.

Wasser aus dem Compressionsapparate in die Compressionspumpe treibt, wodurch der abkühlende Effect der plötzlichen Expansion schon unter dem Drucke von ein paar Atmosphären aufhört. [1]

Nach Regnault wäre die Verflüssigung des Wasserstoffes — so weit ihm das Verhalten dieses Gases in Bezug auf Druck und Volumen bei Zimmertemperaturen zu schliessen gestattet hat — vielleicht unter sehr hohem Druck möglich, der aber weit über die Grenzen unserer Versuche (beaucoup au-delà des limites de nos expériences) hinausgehen müsste. [2]

Nach Jamin, dessen Betrachtungen wieder auf die oben erwähnten Versuche von Amagat sich stützen, muss der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur schon unter dem Drucke von drei bis vier Atmosphären in seinem Verhalten als Flüssigkeit aufgefasst werden. [3]

Nach Graham diffundirt der Wasserstoff durch ein rothglühendes Stück Platin als Flüssigkeit. Mit anderen Worten: Die Verflüssigung des Wasserstoffes wäre unter der Einwirkung des absorbirenden Metalls bei der Temperatur der Rothgluth möglich. [4]

Dagegen würde nach Mills aus dem Zusammenhange zwischen dem Siedepunkte und der chemischen Zusammensetzung der Körper sich ergeben, dass die Siedetemperatur des Wasserstoffes unter dem atmosphärischen Drucke bei —214·77° C. respective —211·29° C. und bei dem Drucke von 15 *mm* bei —219·70° C. oder auch bei —184·91° C. liege. [5]

Schliesslich wäre noch eine Anomalie zu erwähnen, welche Joule und Thomson beim langsamen Überströmen des Wasserstoffes durch einen dicken und dichten Wattepfropfen von einer

---

[1] Cailletet, Compt. rend. 85, p. 1270—1271. 1887.

[2] Regnault, Relations des expériences. I, p. 402—403. 1847.

[3] Jamin, Compt. rend. 97, p. 16. 1883. Auch Exner's Repert. 19, p. 733. 1883.

[4] Vergl. die Zusammenstellung der Ansichten von Graham über das Wesen der Absorption der Gase durch Kautschuk und Metalle in meiner Abhandlung über die Natur der Absorption der Gase. Wied. Ann. 8, S. 29. 1879. Ich benutze diese Gelegenheit, um die in der soeben citirten Abhandlung S. 49, Zeile 17 und S. 52, Zeile 20 befindlichen zwei Worte „respective gasverdünnenden" zu streichen.

[5] Mills Beiblätter zu Wied. Ann. 9, S. 106. 1885.

Stelle zu einer anderen, wo ein niedrigerer Druck herrscht, beobachtet zu haben glaubten. Statt sich abzukühlen — wie es bei anderen Gasen der Fall war — erwärmte sich der Wasserstoff ein wenig. [1]

Nicht besser steht es mit den Angaben über die wahrscheinliche Dichte des flüssigen oder sogar festen Wasserstoffes. Nach Cailletet und Hautefeuille wäre die Dichtigkeit des Wasserstoffes bezogen auf Wasser von 4° C. unter der Voraussetzung, dass in dem verflüssigten Gemische der Kohlensäure und des Wasserstoffes, der letztere im flüssigen Zustande sich befindet, unter dem Drucke von 275 Atmosphären bei 0° C. gleich 0·025 und bei —23° C. gleich 0·032. [2]

Nach Sarrau wäre diese Dichtigkeit im kritischen Zustande gleich 0·0497. [3] Nach Dewar wäre sie in demselben Zustande gleich 0·12. [4]

Die approximative Dichtigkeit des im Palladium enthaltenen festen Wasserstoffes wäre — unter der Voraussetzung, dass die in den Legierungen enthaltenen Körper keine Verdichtung erleiden — nach Graham gleich 0·733, [5] nach Troost und Hautefeuille 0·62. [6]

Der feste Wasserstoff wäre also dichter als Lithium, dessen Dichtigkeit bekanntlich nur 0·59 beträgt.

Alle obigen Angaben über die vermutliche Lage des kritischen Punktes stützen sich auf die Kenntniss der Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes, die bis jetzt nur in sehr engen Grenzen

---

[1] W. Thomson, Mathematical and physical Papers, Vol. 1.

[2] Cailletet und Hautefeuille, Compt. rend. 92, p. 1088. 1881.

[3] Berechnet aus dem kritischen Volumen = 0·001801.

[4] Dewar, Phil. mag. (5) Vol. 18, p. 215. 1884. Berechnet unter der Voraussetzung, dass die von Sarrau berechneten Werthe der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes richtig sind, und dass die Dichtigkeit der Kohlensäure im kritischen Zustande = 0·65 ist. Setzt man in die Gleichung den von Cailletet und Mathias (Séances de la Société française de physique, p. 183, 1886) angegebenen Werth für Kohlensäure 0·46, so wird aus der Devar'schen Zahl 0·083.

[5] Graham, Pogg. Ann. 138, p. 57. 1869.

[6] Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 78, p. 970. 1874.

Nach diesen Forschern wäre sie fast ebenso (0·63) gross auch in der Legirung mit Natrium.

studirt worden ist. Die Arbeiten der Vorgänger Regnault's darf man nicht mehr in Betracht ziehen.[1] Die Untersuchungen Regnault's gehen nicht über 30 Atmosphären und waren nur zwichen 3·86° C. und 10° C. angestellt; diejenigen von Amagat stellen einen viel breiteren Raum in Bezug auf den Druck dar, indem sie zwischen 30 und 320 *m* Quecksilberdruck angestellt waren; die Temperaturgränze ist aber noch viel zu beschränkt, um richtige Aufschlüsse bieten zu können. Sie liegt zwischen 17·7° C. und 100·1 C., also viel zu weit von den Temperaturen, bei welchen die Trennung der durch die Meniscusfläche begrenzten Flüssigkeit von dem auf ihr lastenden Dampf zu erwarten wäre. Die für ihre Zeit klassischen Untersuchungen Natterer's[2] eignen sich für diese Berechnung nicht.

Viel übereinstimmender sind die Angaben in Bezug auf die Abweichung des Gases von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz. Hier zeigt sich aber eine Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes. Während nämlich bei allen anderen Gasen bei den Temperaturen, die auf der Erdoberfläche herrschen, das Product des Volumens der zu dem Versuche genommenen Gasmenge einerseits und des Druckes, unter welchem sich dieselbe befindet, anderseits, beim Wachsen des Druckes zuerst abnimmt, und erst nachdem ein Minimum erreicht worden ist, zu wachsen beginnt, verhält es sich beim Wasserstoff so, dass dieses Product von dem Drucke einer Atmosphäre an, beständig wächst.[3]

Um aus dem Wasserstoff keinen Ausnahmskörper zu machen und ihn unter die allgemeinen Gesetze einzureihen, müsste man annehmen, dass das Minimum des Productes *vp* beim Wasserstoff unter einem kleineren Drucke, als dem atmosphärischen liegt. Daraus müsste man aber weiter schliessen, dass der kritische Druck bei diesem Gase verschwindend klein wäre.

---

[1] Vergl. Bemerkungen Regnault's über Arbeiten von Arago und Dulong in Pogg. Ann. Vol. 67, p. 534. 1846.

[2] Natterer, Diese Sitzber. Bd. 12, S. 199. 1854. Es verdient erwähnt zu werden, dass die grösste Dichtigkeit, welche der Wasserstoff bei diesen Versuchen, unter dem Drucke von etwa 2790 Atmosphären erreichte, circa 0·09 war.

[3] Dieses Verhalten des Wasserstoffes veranlasste bekanntlich Regnault von ihm zu sagen, dass es „un fluide elastique plus que parfait" ist. Regnault, Mémoires de l'Académie des Sciences. XXI, p. 402. 1847.

Anderseits ist es nicht zu verkennen, dass in Anbetracht der Fortschritte, welche die Erkenntniss des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie in der allerneuesten Zeit gemacht hat, [1] das Studium der Zusammendrückbarkeit das empfindlichste Mittel bildet, um beide Zustände der Materie von einander zu unterscheiden. Wo das menschliche Auge die Fähigkeit verliert, die Flüssigkeit von dem gesättigten Dampfe zu unterscheiden, gestattet die Änderung der Dichtigkeit des Körpers in Folge der Druckzunahme mit voller Sicherheit Schlussfolgernngen in Bezug auf das Verhalten des Körpers zu stellen.

Um aus diesem Labyrinthe von Thatsachen und Anschauungen herauszukommen und zur Beherrschung und Ordnung dieses so widerstrebenden und verwirrten Gegenstandes zu gelangen, habe ich mich entschlossen, die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes in möglich weiten Temperaturgrenzen zu erforschen. Die Ergebnisse der dazu verwendeten dreijährigen Arbeit enthält der vorliegende Theil der Untersuchung.

§. II. Die Untersuchungsmethode.

Zur Untersuchung der Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes wählte ich folgende vier Temperaturen: Die Temperatur des Dampfes des siedenden Wassers, Schmelztemperatur des Eises, Siedetemperatur des Äthylens und Siedetemperatnr des Sauerstoffes — alles unter dem atmosphärischen Druck. Als äusserste Druckgrenze wählte ich 70 Atmosphären. Das der Untersuchung unterworfene Gebiet erstreckte sich also hinsichtlich der Temperaturen auf das Intervall von +100 bis —183° C., hinsichtlich des Druckes auf das Intervall von 1 bis 70 Atmosphären.

Die Heranziehung der Siedetemperatur des Äthylens und des Sauerstoffes machte die Benützung der herkömmlichen und von sämmtlichen Forschern von Mariotte und Boyle an bis auf Amagat ausschliesslich angewendeten Methode unmöglich.

Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass die zu untersuchende Gasmenge in eine Glasröhre mittelst des Quecksilbers

[1] v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 94, S. 257. 1886.

auf ein grösseres oder geringeres, leicht zu bestimmendes Volumen gebracht wird. Die Ablesung der Temperatur und des Druckes liefert dann die zu suchende Relation zwischen Druck, Volumen und Temperatur. Nun setzt bei der Anwendung der niedrigen Temperaturen die Erstarrbarkeit des Quecksilbers bald die Grenze für diese Methode und man ist mit ihr nicht unter —23° C. gekommen. [1]

Ich habe mir desshalb eine andere Methode, die auch bei den höchsten Kältegraden benützt werden kann, ausgedacht. Das Princip, auf welchem sie beruht, ist sehr einfach. Denken wir uns ein hinreichend festes und hinreichend unnachgiebiges Glasgefäss, welches ähnlich wie eine Thermometerkugel an eine Capillare angeschmolzen worden ist. Das Volumen dieser Capillare ist gegen dasjenige des Glasgefässes verschwindend klein und das Gefäss sammt der Capillare kann mit Hilfe der Schraubenhähne abwechselnd entweder mit einem, das comprimirte Wasserstoffgas enthaltenden Apparate, oder mit einem Eudiometerrohr verbunden werden. Hat man das Gefäss auf eine von den vier oben genannten Temperaturen gebracht, so wird die Verbindung mit dem das comprimirte Gas enthaltenden Apparate so lange offen gehalten, bis der Gasdruck im Glasgefäss die gewünschte Höhe erreicht und bis das eingelassene Gas die Temperatur des Gefässes angenommen hat. Unterbricht man jetzt diese Verbindung und setzt das Gefäss in Verbindung mit dem Eudiometer, so kann aus der in dem Gefässe enthaltenen Gasmenge die Zusammendrückung des Gases ermittelt werden.

Eine genauere Auseinandersetzung der Methode wird aus der gleich unten folgenden Beschreibung der Apparate sich ergeben.

Ich muss aber zuerst die Darstellung des benutzten Gases etwas eingehender besprechen.

§. III. Die Darstellung und Comprimirung des Gases.

Es ist keine Kunst das Wasserstoffgas rein herzustellen, wenn man von ihm einige Cubikcentimeter oder ein Paar Liter

[1] Diese Temperatur wurde einmal durch Cailletet und Hautefeuille benützt.

nöthig hat und wenn das Gas bei weiteren Manipulationen der Gefahr, mit Luft verunreinigt zu werden, nicht ausgesetzt wird.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man von ihm — wie dies bei meinen Untersuchungen der Fall war — für eine jede Versuchsreihe etwa 1000 Liter nöthig hat und wenn diese ganze Gasmenge vor dem Gebrauch auf etwa 100 Atmosphären Druck comprimirt und in den dazu bestimmten Apparaten untergebracht werden muss.

Um einen Begriff von dem ganzen Verfahren zu geben, sehe ich mich genöthigt, in ein paar Worten die Installation für die Verflüssigung der Gase, wie ich sie in meinem Institut habe, zu skizziren.

Die Installation vertheilt sich auf drei nebeneinanderliegende Zimmer. Im ersten Zimmer werden Gase dargestellt, gereinigt und in den Wassergasometern, von denen einige einen Cubikmeter Inhalt haben, gesammelt. Von den Gasometern gelangen die Gase durch Schläuche und Röhren in das zweite Zimmer, wo der vierpferdige Gasmotor und eine für hohe Drucke eingerichtete Natterer'sche Pumpe sich befinden. Mit dieser Pumpe lassen sich schwer verflüssigbare Gase auf 200 Atmosphären Druck ohne besondere Schwierigkeit bringen, wenn Asbest als Material für den Compressionskolben benützt wird. [1]

Nach dem Passiren der Pumpe gelangen die Gase mittelst 10 bis 20 *m* langen, unter dem Fussboden geführten und auf den Druck von 300 Atmosphären geprüften Kupferröhren in das dritte Zimmer, welches eigentlich für Verflüssigungsversuche dient, und wo Apparate zum Aufbewahren der comprimirten Gase, Verflüssigungsapparate nebst sämmtlichen dazu gehörenden Nebenapparaten und drei durch den bereits erwähnten Gasmotor in Bewegung versetzbare Bianchi'sche Pumpen zur Erzeugung

[1] Über die Details in Bezug auf die Einrichtung des Kolbens sehe man meine Abhandlung: „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffes etc." Diese Ber., Bd. 91, p. 673. 1885. Wiederholentlicher Anfragen halber sei es erwähnt, dass, wenn es sich um das Comprimiren des Sauerstoffes handelt, die Pumpe ganz von Öl gereinigt und der Asbestkolben von Zeit zu Zeit mit ein paar Tropfen Wasser etwas befeuchtet wird. Der Gebrauch von Lederkolben bleibt principiell ausgeschlossen.

der niedrigen Temperaturen durch Verdampfen der verflüssigten Gase aufgestellt sind.

Die in dieses Zimmer gelangenden Gase gehen, je nach Bedürfniss zuerst durch eiserne, mit Chlorcalcium und Ätzkali gefüllte Flaschen (wie dies beim Comprimiren des Sauerstoffes der Fall ist) oder direct in die Apparate zur Aufbewahrung der comprimirten Gase, wie dies mit dem Wasserstoffgas geschieht.

Der zur Zeit zum Aufbewahren des comprimirten Wasserstoffes benützte Apparat hat über 6 Liter Inhalt und musste für jede Versuchsreihe bis zum Druck von über 100 Atmosphären mit dem Gase gefüllt werden.

Der Wasserstoff wurde aus dem reinsten Zink mittelst sehr verdünnter mit etwas Platinchlorid versetzter reiner Schwefelsäure langsam in dem mit Eis gekühlten Gefässe entwickelt, mit Wasser, salpetersauren Barit, salpetersaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Silberoxyd gewaschen, dann in einem kleinen, mit Wasser gefüllten Glockengasometer gesammelt, mit Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet und dann in dem Grade, wie die Gasentwicklung vor sich ging, langsam comprimirt.

Das Comprimiren dauerte, wenn in der Pumpe keine Störung eintrat, einen ganzen Tag. Unterdessen wurden die Manometer und der Apparat, welcher zu den Versuchen dienen sollte, und welcher in Verbindung mit dem Apparat zum Aufbewahren des comprimirten Wasserstoffes sich befand, mit Wasserstoff gehörig ausgespült und von der Luft befreit. War man mit dem Comprimiren zu Ende, so wurde der Apparat mit dem Wasserstoff für 24 Stunden stehen gelassen, damit das Gas in ihm Zeit hatte sich auszumischen und in der ganzen Masse homogen zu werden.

Ich sage „homogen“, weil trotz aller Sorgfalt, welche auf die ganze Manipulation verwendet wurde, der comprimirte Wasserstoff[1] etwa ein Percent Verunreinigung enthielt, welche, aller Wahrscheinlichkeit nach, den Spuren der Luft zuzuschreiben war. Man konnte zuerst nicht wissen, ob diese Verunreinigung bei allen Darstellungen des Gases constant sein wird und es war desshalb rathsam, das Gas auf einmal in solcher Menge zu comprimiren, dass es wenigstens für eine ganze, alle Temperaturen

[1] Bei der Analyse durch Verbrennung mit Sauerstoff.

umfassende Versuchsreihe ausreichen könnte. Im Laufe der Untersuchung stellte es sich jedoch heraus, dass das benutzte Gas, bei allen Darstellungen dieselben Eigenschaften besass, so dass man die Versuche der einen Reihe mit denjenigen der anderen Reihe bei den Berechnungen combiniren konnte.

§. IV. Versuche im Wasser, Eis und Äthylen.

Für Versuche wurden Apparate von zwei Formen benutzt. Die eine Form diente für Versuche im Dampf des siedenden Wassers, im schmelzenden Eis und in siedendem Äthylen, die andere für Versuche im siedenden Sauerstoff.

Die erste Form des Apparates ist auf der Fig. 1 abgebildet. *a* ist das bereits erwähnte Glasgefäss, *b* die Capillare, an welche es angeschmolzen worden ist. Die Capillare ist mit ihrem Ende *c* mittelst Siegellack in das T-förmig durchbohrte Messingstück *d* sorgfältig eingekittet worden. *e* und *f* sind zwei mit Lederscheibchen und Vorschrauben bei *g* und *h* versehene Stahlhähne, durch welche die Capillare bei *c* von beiden Seiten luftdicht abgeschlossen werden kann. An das Messingstück *d* sind zwei messingene Röhren *i* und *k* angelöthet, deren Fortsetzung die kupfernen Röhren *l* und *m* bilden. Die Röhre *l* führt zum Luftmanometer und zu dem Apparat mit dem comprimirten Wasserstoff und dient als Zuleitungsrohr zu dem Gefässe *a*. Die Röhre *m* taucht mit ihrem unteren, etwas nach oben gebogenen Ende in die mit Quecksilber gefüllte Porzellanwanne und dient zum Ableiten des Gases aus dem Glasgefässe *a* in das Eudiometer.

Da die auf gleiche Weise eingerichteten Stahlhähne *e* und *f* von Wichtigkeit für den Apparat sind, so will ich deren Einrichtung etwas näher beschreiben, obgleich ähnliche Hähne bereits von Natterer bei seinen Untersuchungen benützt wurden.[1] Der Hahn *e* hat nämlich den zweifachen Zweck: Erstens — wenn er geschlossen ist — die Capillare von dem Luftmanometer und von dem Apparate mit dem comprimirten Wasserstoff zu trennen und zweitens — wenn er offen ist — die Verbindung zwischen der Capillare und dem Apparate herzustellen, anderseits aber kein Gas durch die Schraubengänge, auch beim hohen Drucke nach

[1] Natterer, Wien, Ber. 6, S. 560. 1851.

aussen entweichen zu lassen. Dieser doppelte Zweck wird dadurch erreicht, dass wenn die Schraube *n* fest hineingeschraubt wird, die Öffnung bei *o* durch die Spitze der Schraube geschlossen wird, dagegen wenn die Schraube etwas im entgegengesetzten Sinne gedreht worden ist, die oben erwähnte Verbindung hergestellt wird, da der untere Theil der Schraube ohne Gewinde ist und das Gas aus der Röhre *i* in die Öffnung *o* gelangen kann. Das Entweichen des Gases an den Schraubengängen wird durch ein paar Lederscheibchen *p*, die durch die Vorschraube *g* sehr stark zusammengepresst werden, verhindert. Dieser Verschluss liess noch bei dem Druck von 70 Atmosphären das Wasserstoffgas nicht durch; bei höheren Drucken reichte er nicht aus und aus diesem Grunde konnte ich diese Untersuchung nicht über die Drucke von 70 Atmosphären ausdehnen.

Die Capillare *b* hatte bei dem Apparate Nr. III nur 0·166 *mm* im inneren Durchmesser, bei anderen Apparaten war sie von ähnlichen Dimensionen.

Das Glasgefäss *a* sammt der Capillare *b* bis zur Biegung *r* (Fig. 1) fasste bei 0° C.:

Bei dem Apparate Nr. II 17·266 *g* Quecksilber
„ „ „ „ III 18·0691 *g* „
„ „ „ „ VI 24·0887 *g* „

was einem Volumen von 1·270, 1·3290 und 1·7718 cm^3 entspricht. Mit Hilfe des mittleren Glasausdehnungscoëfficienten 0·0000255 wurden für Siedetemperatur des Wassers und Äthylens die Volumina beim

Apparat II zu 1·2732 und 1·2666 cm^3
„ III „ 1·3324 „ 1·3255 cm^3
„ IV „ 1·7758 „ 1·7677 cm^3

berechnet.

Da das Gefäss sammt der Capillare nur bis zur Stelle *r*, wo die Capillare gebogen war in Eis, in Dampf des siedenden Wassers oder in Äthylen getaucht wurde, so war es von Wichtigkeit, den Apparat so einzurichten, dass der nicht eingetauchte Theil der Capillare mit dem, durch beide Schraubenhähne absperrbaren Raume bei *c* möglichst klein wäre. Dies suchte man durch sorg-

fältige Einkittung der Capillare zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde sie zuerst am Ende *c* zugeschmolzen, in eine Spitze ausgezogen und so eingekittet, dass die Spitze in Berührung mit der inneren Seite der Bohrung im Messingstück *d* kam. Dann wurde der Siegellack aus der Bohrung vorsichtig entfernt und die Spitze mit Hilfe eines Stahldrahtes abgebrochen.

Von der Grösse dieses, für die Genauigkeit der Versuche „schädlichen Raumes" konnte man sich erst nach der abgeschlossenen Versuchsreihe einen Begriff bilden. Die Capillare wurde nämlich dann an der Stelle *r* abgeschnitten, zugeschmolzen und der „schädliche Raum" durch Messung der Gasmenge, welche er bei verschiedenen Drucken enthielt, ermittelt. Es zeigte sich, dass man nicht immer so glücklich war, diesen Raum verschwindend klein machen zu können. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate dieser Bestimmungen:

Apparat II		Apparat III		Apparat IV	
p	q'	p	q'	p	q'
20·36	1·495	—	—	—	—
50·21	3·329	49·55	1·816	49·73	1·204
70·06	3·852	72·44	2·23	70·08	1·616

In dieser Tabelle bedeutet p den Druck in Atmosphären und q' die aus dem schädlichen Raume in das Eudiometer hinübergegangene und in Cubikcentimetern bei 0° C. und 76 *cm* Druck ausgedrückte Gasmenge. Wie ich von diesen Zahlen Gebrauch machte, davon wird unten die Rede sein.

Die Drucke wurden mit zwei Luftmanometern gemessen, welche in dasselbe Gefäss mit Quecksilber tauchten. Das eine Manometer war empfindlich für geringere Drucke und gestattete Messungen zwischen 2 und 20 Atmosphären, das zweite für höhere Drucke empfindlich, gestattete Messungen zwischen 10 und 80 Atmosphären. Die Manometer waren vom Wasser umschlossen. Die Drucke wurden zuerst unter der Voraussetzung der Giltigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnet. Zur Berechnung diente die Formel:

$$\text{Druck} = \frac{B(1+\alpha\Theta')}{v} + \frac{\delta + p}{76}, \text{ wo bedeuten: } B = \frac{V}{1+\alpha\Theta}\frac{b}{76},$$

V das Volumen des ganzen Manometers, v dasjenige des durch

die Luft, während des Versuches eingenommenen Theiles des Manometers, beide ausgedrückt in denselben willkürlichen Einheiten.

$\alpha = 0 \cdot 00366$ (entnommen aus Bunsen's Gasom. Methoden),

Θ die Temperatur der Luft, } beide während der Füllung

b den in Centimetern ausgedrückten Barometerstand, } des Manometers mit der Luft

Θ' die Temperatur des Manometers während des Versuches,

δ Capillardepression in Centimetern,

p die Differenz des Quecksilberstandes im Manometer und im Gefäss mit Quecksilber während des Versuches.

Die beiden Manometer waren total verschieden. Während z. B. der Werth von $\frac{\delta + p}{76}$ bei dem Manometer für hohe Drucke bei etwa 13 Atmosphären Druck 0·37 Atmosphären betrug, erreichte er bei dem Manometer für niedrige Drucke bei demselben Druck den Werth von 1·78 Atmosphären. In wie weit die beiden Manometer übereinstimmten, kann man aus folgenden Zahlen ersehen, die ich aus den Beobachtungsbüchern, in wie weit sie in diese eingetragen sind, ausschreibe:

Manometer		Differenz
für hohe Drucke	für niedere Drucke	
14·234 Atm.	14·248 Atm.	—0·014
12·304 „	12·367 „	—0·063
12·398 „	12·485 „	—0·087
12·895 „	12·95 „	—0·055
13·521 „	13·571 „	—0·050
12·404 „	12·475 „	—0·071
12·468 „	12·553 „	—0·085

Nachdem beide Manometer frisch mit Luft gefüllt waren fand man:

13·294 Atm.	13·331 Atm.	—0·037
14·309 „	14·348 „	—0·039
13·579 „	13·634 „	—0·055
14·034 „	14·072 „	—0·038
12·856 „	12·934 „	—0·078
12·692 „	12·763 „	—0·071

Nach der neuen Füllung:

Manometer		Differenz
für hohe Drucke	für niedere Drucke	
12·662 Atm.	12·743 Atm.	—0·081
13·259 „	13·323 „	—0·065
13·928 „	13·991 „	—0·063

Aus dieser Übereinstimmung ergibt sich die ganze Zuverlässigkeit der Druckbestimmungen. Die auf diese Weise berechneten Drucke wurden zur Berechnung aller Correctionen (wie z. B. der im schädlichen Raume während des Versuches enthaltenen Gasmenge) benützt.

Die durch Acceptirung des Mariotte'schen Gesetzes für Luft entstandene Ungenauigkeit in der Bestimmung der zum Versuch genommenen Gasmenge konnte ausser Acht gelassen werden, da die Correctionen im Vergleich zu dieser Gasmenge — wie man unten sehen wird — nur sehr klein waren.

Dagegen wurden bei der Feststellung der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur alle in Betracht gezogenen Drucke auf absolute Druckwerthe reducirt. Dies geschah mit Hilfe folgender aus den im Jahre 1884 publicirten Versuchen von Amagat[1] abgeleiteten Tabelle:

Wenn das Luftmanometer nach der Gleichung zeigt:	ist der wirkliche Druck kleiner um:
10 Atm.	0·042 Atm.
15 „	0·089 „
20 „	0·154 „
25 „	0·235 „
30 „	0·333 „

[1] Amagat, Comptes rendus. 99, p. 1154. 1884. Die Tabelle von Amagat reicht nur bis 65 *m* Quecksilberdruck.

(Tait, Properties, p. 169.) Zur Berechnung der Drucke, die kleiner sind als 47 Atmosphären kann folgende Formel benützt werden:

$$p-(p) = -0{\cdot}00384506 + 0{\cdot}00119087\,p + 0{\cdot}000334129\,p^2,$$

wo p den mit dem Luftmanometer beobachteten und (p) den wirklichen Druck bezeichnen.

Wenn das Luftmanometer nach der Gleichung zeigt:	ist der wirkliche Druck kleiner um:
35 Atm.	0·447 Atm.
40 „	0·578 „
45 „	0·726 „
50 „	0·853 „
55 „	0·979 „
60 „	1·108 „
65 „	1·237 „
70 „	1·364 „

Die auf diese Weise corrigirten Drucke werde ich weiter der Kürze halber als in „absoluten Atmosphären“ ausgedrückte bezeichnen.

Der Gang der Versuche war folgender: Ich begann die Versuchsreihe mit dem siedenden Wasser. Zu diesem Zwecke wurde das Glasgefäss *a* sammt der Capillare *b* bis zur Biegung *r* in einen Apparat gebracht, welcher für gewöhnlich zur Bestimmung des Siedepunktes eines Thermometers dient. Die Temperatur des Wasserdampfes wurde aus dem Barometerstande abgeleitet.

Gegen die Druckbestimmungsfehler war ich durch die gleichzeitige Ablesung an beiden Luftmanometern gesichert. Um die gleiche Sicherheit in Bezug auf die zu messende Gasmenge zu haben, verfuhr ich auf folgende Weise: Erstens liess ich das nach oben gekehrte Ende der Ableitungsröhre *k* immer gleich tief unter dem Quecksilberniveau in der Porzellanwanne. Dies erreichte ich einerseits dadurch, dass die Ableitungsröhre immer den Boden dieser Wanne berührte, während anderseits das aus dem Eudiometerrohr austretende Quecksilber durch eine seitliche Öffnung in der Wanne gleich abfliessen konnte. Zweitens suchte ich nacheinander zwei oder drei Versuche unter möglichst demselben Druck anzustellen, wobei ich mich immer eines und desselben Endiometers bediente und die Gasmenge sofort nach dem Auffangen mass. Zu diesem Zwecke wurde das Eudiometer mit der aufgefangenen Gasmenge in ein bereits mit Quecksilber gefülltes Glas gesetzt, dann wurde über das Eudiometer ein breites Glasrohr geschoben, der Raum zwischen diesem Rohr und

Eudiometer mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt und die Gasmenge mittelst eines vorzüglichen Kathetometers gemessen. Ich konnte also gleich sehen, ob die bei dem zweiten Versuche aufgefangene Gasmenge gleich gross war, wie beim ersten Versuch. War die Differenz zwischen beiden Gasmengen zu gross, so wurde der Versuch bei möglichst demselben Druck zum dritten, respective zum vierten Male wiederholt und der abweichende Versuch unberücksichtigt gelassen.

War die Reihe der Versuche im siedenden Wasser zu Ende, so ging ich an die Versuche im schmelzenden Eis. Zum Schluss wurden die Versuche im Äthylen angestellt.

Eine wesentliche Verbesserung der Methode, sich des Äthylens als Kältemittel zu bedienen, werde ich unten bei der Beschreibung der Versuche im siedenden Sauerstoffe auseinandersetzen. Hier muss ich eine andere Frage berühren und zwar die Siedetemperatur des Äthylens.

Ich habe bereits in der Abhandlung: „Über die Verflüssigung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenoxyds“ [1] darauf aufmerksam gemacht, dass die Siedetemperatur des Äthylens unter dem atmosphärischen Drucke grossen Schwankungen unterliegt, welche man nicht im Stande ist in Einklang mit dem Barometerstand zu bringen, und welche jeder Wahrscheinlichkeit nach im Zusammenhange mit den von Faraday [2] beobachteten Unregelmässigkeiten in Bezug auf die Dampfspannung des Äthylens stehen. Ich suchte die gleichmässige Temperatur im siedenden Äthylen dadurch zu erreichen, dass ich in die Flüssigkeit frisch abgeschnittene kleine Stücke von Ebonit warf. Ein Stück Ebonit so gross wie ein Stecknadelkopf, wenn es auf dem Boden des Gefässes mit dem flüssigen Äthylen liegt, bildet die ununterbrochene Quelle für Luftbläschen, die durch die ganze Masse von Äthylen gehen und die Flüssigkeit beständig mischen. Zu sämmtlichen Versuchen wurde das Äthylen im Zustande dieses Siedens benutzt. Zur Bestimmung dieser Siedetemperatur habe ich das Jolly'sche Luftthermometer angewendet. Das Kugelgefäss des Thermometers, welches mit Wasserstoff gefüllt war,

---

[1] v. Wroblewski und Olszewski. Wied. Ann. 20. p. 251. 1883.

[2] Faraday, Pogg. Ann. Ergzb. 2. S. 202. 1848.

hatte etwa 6 *cm* im äusseren Durchmesser. Als Siedetemperatur ergab sich (bei Benützung des Regnault'schen Ausdehnungscoëfficienten $= 0{\cdot}0036678$) —103·55° C.

Diese Temperatur wurde später als Temperatur für sämmtliche Versuche im Äthylen angenommen.

Die Berechnung der beim Versuche in Betracht kommenden Gasmenge — das heisst der Gasmenge, welche unter dem Drucke, bei welchem der Versuch angestellt war, im Glasgefässe a und in der Capillare bis zur Biegung r sich befand — geschah auf folgende Weise:

War $Q =$ die in das Eudiometer hinübergegangene, $q =$ die im Glasgefässe und in der Capillare bis zur Biegung gebliebene und $q' =$ die aus dem „schädlichen Raume" in das Eudiometer gleichfalls übergegangene Gasmenge, alsdann war die ganze in Betracht kommende Gasmenge gleich

$$Q + q - q'.$$

War diese Menge in Cubikcentimetern bei 0° und 76 *cm* Quecksilberdruck angegeben, so war das vom Wasserstoff eingenommene Volumen gleich

$$v = \frac{\text{das Volumen des Glasgefässes}}{Q + q - q'},$$

wobei als Volumeneinheit dasjenige Volumen gilt, welches die zu dem Versuche genommene Gasmenge bei 0° unter dem Drucke von einer Atmosphäre einnimmt.

Q wird direct gemessen, q lässt sich aus dem Volumen des Glasgefässes sammt der Capillare bis zur Biegung, der Temperatur und aus dem Barometerstande berechnen. [1]

Der Werth von q betrug:

	bei dem Apparate			
	II		III	IV
im siedenden Wasser	0·94	—0·943	1·01	1·29—1·3
„ Eis	1·29	—1·294	1·364	1·76
„ siedenden Äthylen	2·078	—2·08	2·18	2·83—2·84

[1] Zu dem Barometerstande wurde immer noch die Druckdifferenz zwischen dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne und der Ebene, in welcher die Öffnung der Ableitungsröhre sich befand, hinzugezählt. Sie betrug 23 *mm* Quecksilberdruck.

q' wurde mit Hilfe der Interpolationsgleichung berechnet, die man aus den in der Tabelle (Seite 1332) angegebenen Zahlen unter Berücksichtigung, dass bei $p = 1$ $q' = 0$, aufstellte.

Die Versuchsreihen II, III, IV*a* und IV*b* theile ich hier vollständig mit, damit man diese Versuche jederzeit, wenn sich die Nothwendigkeit dazu herausstellen sollte, umrechnen kann.

Die Reihe II wurde mit dem Apparate Nr. II, die Reihe III mit dem Apparate Nr. III, die Reihen IV*a* und IV*b* mit dem Apparate Nr. IV ausgeführt.

Für eine jede Versuchsreihe wurde der Wasserstoff frisch dargestellt und comprimirt. Aus der Übereinstimmung der Ergebnisse der Reihen IV*a* und IV*b* konnte geschlossen werden, dass das Gas bei beiden Reihen dieselben Eigenschaften hatte. Aus der Übereinstimmung dieser Reihen mit der Reihe III konnte die Richtigkeit der anzubringenden Correctionen, die bei jedem Apparate anders waren, geschlossen werden. Es versteht sich von selbst, dass die Geschicklichkeit in der Ausführung dieser höchst mühsamen Versuche mit dem Laufe der Untersuchung wuchs, und dass aus diesem Grunde ein grösseres Gewicht auf die Reihen III und besonders IV zu legen ist, als auf die Reihe II. Die Ausführung dieser Versuche fand im Winter 1886/87 statt.

Aus demselben Grunde habe ich ausser Acht gelassen, sowohl die Reihe I, wie auch mehrere frühere Reihen, die ich im Winter 1884/5 und 1885/6 wiederholentlich durchführte, bis die passendsten Bedingungen der Methode gefunden worden waren.

In folgenden Tabellen sind die Versuche nach dem wachsenden Drucke geordnet. Der in Atmosphären angegebene Druck ist auf absolute Druckwerthe noch nicht reducirt. Die Nummern bei den Versuchen bedeuten die Ordnung, in welcher sie ausgeführt waren. Ich muss ausdrücklich betonen, dass von den berechneten Versuchen kein einziger gestrichen worden ist. Bei den Versuchen im Dampfe des siedenden Wassers ist die Temperatur angegeben. Q, q und q' sind in Cubikcentimetern bei 0° und 76 *cm* Quecksilberdruck ausgedrückt.

Versuchsreihe II.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
1.	12·448	11·437	0·94	0·92	0·11113	99·56
2.	12·452	11·428			0·11121	
3.	15·037	13·953		1·09	0·092242	
4.	15·042	13·938			0·092342	
5.	16·842	15·773		1·24	0·082270	
6.	16·857	15·798			0·082138	
8.	19·986	18·761		1·47	0·069826	
7.	19·99	18·809			0·069643	
9.	30·117	28·447		2·15	0·046740	
10.	30·127	28·485			0·046675	
12.	40·031	36·783		2·82	0·036476	
11.	40·05	36·937	0·943		0·036315	
14.	50·593	47·066		3·35	0,·028509	
15.	50·936	47·481		3·36	0·028253	
16.	60·283	55·537		3·655	0·024102	
17.	60·283	54·989			0·024355	
19.	70·087	62·712		3·85	0·021289	
18.	70·61	63·894			0·020876	
20.	71·516	64·676		3·86	0·020616	99·59

b. Eis.

N.	Druck	Q	q	q'	v
2.	12·548	15·321	1·29	0·91	0·080886
1.	12·568	15·245			0·081280
5.	15·054	18·564		1·095	0·067700
4.	15·057	18·588			0·067614
7.	16·954	21·116		1·25	0·060030
8.	16·954	21·150			0·059933
15.	19·877	24·706		1·475	0·051792
16.	19·888	24·393			0·052461
9.	20·001	24·976		1·47	0·051217
10.	20·005	24·937			0·051298
18.	29·992	37·422		2·15	0·034735
17.	30·00	37·468			0·034691
12.	30·161	37·949			0·034241
11.	30·17	37·98			0·034213
14.	36·618	45·993		2·62	0·028435
13.	37·086	46·218			0·028292
19.	40·010	48·964		2·83	0·026779
20.	40·010	48·971			0·026773
21.	50·147	60·356	1·294	3·33	0·021776
23.	50·213	60·100			0·021872
25.	59·624	71·544		3·65	0·018355
24.	59·662	71·025			0·018494
26.	69·504	81·067		3·85	0·016176
27.	69·504	80·653			0·016261

c. Äthylen.

N.	Druck	Q	q	q'	v
1.	9·6507	17·684		0·69	0·066408
2.	9.6507	17·770			0·066110
16.	12·514	23·902		0·92	0·050541
15.	12·518	23·723	2·08		0·050905
17.	15·005	28·998		1·095	0·042246
18.	15·018	28·964			0·042294
19.	16·899	32·585		1·23	0·037884
13.	19·943	38·695	2·078	1·47	0·032228
14.	19·943	38·655	2·08		0·032259
8.	30·022	58·713		2·15	0·021599
12.	30·109	58·7	2·078		0·021605
9.	31·312	60·840	2·08	2·22	0·020867
10.	40·169	77·912	2·078	2·83	0·016416
11.	40·169	77·888			0·016421
3.	50·279	95·925		3·33	0·013379
4.	50·307	96·241	2·08		0·013334
6.	59·642	111·14		3·65	0·011560
7.	59·642	111·55			0·011517

Versuchsreihe III.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
1.	12·325	11·253		0·535	0·11361	99.96
2.	12·33	11·298			0·11317	
4.	14·812	13·893		0·635	0·093387	
3.	14·826	13·891			0·093401	
5.	16·683	15·637		0·721	0·083665	
6.	16·716	15·777			0·082936	
7.	19·681	18·635		0·85	0·070894	
8.	19·710	18·721			0·070571	
9.	29·698	28·509		1·23	0·047101	99·96
10.	29·726	28·510	1·01		0·047116	
11.	39·660	38·032		1·55	0·035539	
12.	39·677	38·195			0·035386	
14.	49·642	47·484		1·82	0·028548	
13.	49·730	47·484			0·028548	
15.	59·016	56·203		2·01	0·024137	99·97
16.	59·019	56·373			0·024063	
17.	69·46	65·986		2·185	0·020559	
18.	69·536	66·256			0·020480	
19.	69·82	66·375		2·19	0·020438	99·99

b. Eis.

N.	Druck	Q	q	q'	v
1.	12·315	15·344		0·535	0·082187
2.	12·334	15·354			0·082127
4.	14·793	18·622		0·635	0·068682
3.	14·806	18·596			0·068774
6.	16·664	21·123		0·721	0·061061
5.	16·707	21·223			0·060782
7.	19·622	25·037		0·85	0·052016
8.	19·650	25·104			0·051880
9.	29·677	38·161	1·364	1·23	0·034706
10.	29·704	38·152			0·034714
11.	39·607	50·931		1·55	0·026191
12.	39·673	51·026			0·026142
14.	49·541	63·465		1·815	0·021104
13.	49·580	63·427			0·021091
16.	58·819	74·929		2·01	0·017885
15.	58·833	74·955			0·017892
17.	68·971	85·342		2·13	0·015723
18.	69·023	85·637			0·015669

c. Äthylen.

N.	Druck	Q	q	q'	v
10.	12·291	24·086		0·54	0·051527
9.	12·296	24·281			0·051139
2.	14·795	29·309		0·64	0·042970
1.	14·822	29·397			0·042848
12.	19·600	39·389		0·85	0·032554
11.	19·635	39·429			0·032522
4.	29·52	59·398	2·18	1·225	0·021963
3.	29·53	59·523			0·021918
13.	39·348	78·758		1·54	0·016695
14.	39·58	78·975		1·555	0·016653
6.	49·49	96·661		1·815	0·013662
5.	49·567	97·143			0·013594
8.	68·817	129·27		2·18	0·010254
7.	69·021	129·46			0·010239

Versuchsreihe IV a.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
21.	29·87	37·09			0·047204	
22.	29·879	37·028		0·76	0·047281	
23.	29·927	36·944			0·047387	
25.	50·041	60·835			0·029152	
24.	50·052	61·113			0·029019	
26.	50·058	61·526		1·21	0·028825	
28.	50·075	61·168	1·29		0·028993	99·05
27.	50·102	60·755			0·029190	
33.	69·791	85·521			0·020840	
32.	69·815	84·454			0·021104	
31.	69·843	85·110		1·6	0·020941	
30.	69·87	84·749			0·021030	
29.	70·051	85·421			0·020864	

b. Eis.

N.	Druck	Q	q	q'	v
1.	29·936	50·140			0·034647
3.	29·992	50·343		0·76	0·034510
2.	30·038	50·334			0·034516
8.	39·697	64·892			0·026984
9.	39·778	65·127			0·026888
10.	39·778	65·61			0·026692
6.	40·021	66·477		0·99	0·026348
5.	40·034	66·998			0·026146
7.	40·037	65·523			0·026727
4.	40·162	66·979	1·76		0·026153
12.	49·740	81·443			0·021609
11.	49·767	82·242		1·21	0·021401
13.	49·767	81·253			0·021660
14.	49·776	31·171			0·021681
17.	58·983	95·581			0·018470
16.	59·078	95·956		1·41	0·018398
15.	59·173	96·124			0·018366
20.	69·358	113·58			0·015578
18.	69·41	113·33		1·6	0·015612
19.	69·536	114·26			0·015485

c. Äthylen.

N.	Druck	Q	q	q'	v
34.	29·861	79·349			0·021712
35.	29·879	78·874		0·76	0·021839
36.	29·889	79·154			0·021766
37.	50·115	131·40			0·013289
38.	50·115	132·10			0·013219
39.	50·212	130·82	2·83	1·21	0·013347
40.	50·212	130·66			0·013363
41.	69·64	180·49			0·0097279
43.	69·97	182·10		1· 6	0·009642[illegible]
42.	70·08	178·77			0·0098209

Versuchsreihe IV b.

a. Siedendes Wasser.

N.	Druck	Q	q	q'	v	Temp.
54.	29·831	36·955			0·047361	
56.	29·897	37·148		0·76	0·047118	
55.	29 915	37·148			0·047118	
58.	50·053	61·667			0·028754	
57.	50·098	62·067	1·3	1·21	0·028569	99·23
59.	50·106	61·82			0·028683	
62.	69·98	85·309			0·020889	
60.	70·032	85·307		1·6	0·020887	
62.	70·032	85·322			0·020886	

b. Eis.

N.	Druck	Q	q	q'	r
45.	29·925	50·127			0·034656
46.	29·946	50·205		0·76	0·034603
44.	29·962	50·199			0·034687
49.	50·044	81·811			0·021513
50.	50·116	82·041			0·021453
48.	50 182	82·013	1 76	1·21	0·021460
47.	50·184	82·758			0·021268
51.	70·061	114·81			0·015411
53.	70·223	114·65		1·6	0·015433
52.	70 377	114·99			0·015387

c. Äthylen.

N.	Druck	q	q	q'	r
63.	29·773	79·099			0·021776
64.	29·829	79·435		0·76	0·021686
65.	29·866	79·582			0·021647
66.	49·802	131·69			0·013259
67.	49·854	131·16			0·013312
68.	49·854	130·83	2·84	1·21	0·013345
69.	49·854	130·22			0·013407
72.	69·972	180·89			0·0097060
70.	70·076	180·56		1·6	0·0097237
71.	70·129	181·95			0·0096499

§. 5. Die Formel $vp = a + bp - cp^2$

Vergleich mit den Versuchen von Regnault und Amagat.

Wollte man direct die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur aus den einzelnen Beobachtungen ableiten, so würden die mit jedem einzelnen Versuche verbundenen Beobachtungsfehler die Feststellung dieser Beziehung sehr erschweren, und zwar um so mehr, als die Abweichung des Wasserstoffes vom Mariotte'schen Gesetz sehr klein ist. Ich habe desshalb vorgezogen zuerst für jede Temperatur besonders die Producte aus Druck und Volumen zu bilden, und die Abhängigkeit dieser Producte vom Druck, d. h. die Gleichungen $vp = f(p)$ zu ermitteln. Die aus solchen Gleichungen sich ergebenden Werthe von p und r sollten dann das von den Beobachtungsfehlern befreite Material zur Aufstellung der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bieten.

Bildet man nun Producte pv und berücksichtigt man ihre Werthe unter dem Drucke von einer Atmosphäre, so bemerkt man gleich, dass sämmtliche im vorigen Paragraph mitgetheilten Versuche durch die Formel:

$$vp = a + bp - cp^2$$

sich darstellen lassen, wo die Coëfficienten a, b und c Functionen der Temperatur sind und für jede Temperatur besonders bestimmt werden müssen.

Ich habe diese Coëfficienten für alle drei Temperaturen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, um aber das Verhalten des Wasserstoffes von den Angaben des Luftmanometers unabhängig zu machen, habe ich vorher sämmtliche Drucke auf absolute Atmosphären reducirt.

Sollte sich später zeigen, dass die Amagat'sche Reductionstafel nicht ganz genau ist, so wird man leicht die Rechnung corrigiren können.

Nachstehende Tabellen enthalten für alle drei Temperaturen die Werthe von Volumen und Druck, die ich, als die am meisten wahrscheinlichen zur Berechnung der Formel verwendete. Neben

den Mittelwerthen aus den nicht reducirten Drucken p sind unter (p) dieselben, auf absolute Atmosphären reducirten Mittelwerthe der Drucke angeführt. Schliesslich sind die gewonnenen Formeln mitgetheilt und die aus ihnen abgeleiteten Werthe von v (p) mit den beobachteten, d. h. mit den durch Multiplication von v und (p) erhaltenen zusammengestellt.

a. Siedendes Wasser. Temperatur im Mittel 99.14°.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v\,(p)$ durch Multiplication erhalten	$v\,(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	1 36314	1·36314	1	1·36314	1·36266
IV. a.	29·87 29 879 29·927		0·047204 0·047281 0·047387				
	M. 29·892		M. 0·0472907				
VI. b.	29·831 29·897 29·915	29·8865	0·047361 0·047118 0·047118	0·04724485	29·5525	1·39620	1·39791
	M. 29·881		M. 0·047199				

IV. a.	50·041		0·029152			
	50·052		0 029019			
	50·058		0·028825			
	50·075		0·028993			
	50·102		0·029190			
	M. 50·0656		M. 0·0290358			
IV. b.	50 053	50·075635	0·028754	0·02885225	49·223	1·42029 1 41832
	50·098		0·028569			
	50·106		0·028683			
	M. 50·08567		M. 0·0286687			
IV. a.	69·791		0·020840			
	69·815		0·021104			
	69·843		0·020941			
	69·87		0·021030			
	70 051		0·020864			
	M. 69·874		M. 0·0209558			
IV. b.	69·98	69·9445	0·020889	0·0209215	68.582	1·43481 1·43929
	70·032		0·020887			
	70·033		1·020886			
	M. 70·015		M. 0·0208873			

Formel I. a: $r\,(p) = 1{\cdot}361299 + 0{\cdot}00136051\,(p) - 0{\cdot}00004099268\,(p)^2$.

b. **Eis.** Temperatur 0°.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v\,(p)$ durch Multiplication erhalten	$v\,(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	1	1	1	1	0·99869
IV. a.	29·936 29·992 30·038 M. 29·9887		0·034647 0·034510 0·034516 M. 0·0345577				
IV. b.	29·925 29·946 29·962 M. 29·9443	29·9665	0·034656 0·034603 0·034687 M. 0·0346487	0·034603	29·635	1·02546	1·03244
IV. a.	39·697 39·778 39·778 40·021 40·034 40·037 40·162	39·9295	0·026984 0·026888 0·026692 0·026348 0·026146 0·026727 0·026153	0·026562	39·355	1·04535	1·04231

IV. a.	49·740		0·021609			
	49·767		0·021401			
	49·767		0·021660			
	49·776		0·021681			
	M. 49·7625		M. 0·02158775			
IV. b.	50·044	49·947	0·021513	0·0215056	49·097	1·05586 1·05139
	50·116		0·021453			
	50·182		0·021460			
	50·184		0·021268			
	M. 50·1315		M. 0·0214235			
IV. a.	69·358		0·015578			
	69·41		0·015612			
	69·536		0·015485			
	M. 69·4347		M. 0·0155583			
IV. b.	70·061	69·827	0 015411	0·0154843	68·791	1·06518 1·06729
	70·223		0·015433			
	70·377		0·015387			
	M. 70·2203		M. 0·0154103			

Formel I. b: $r\,(p) = 0{\cdot}997393 + 0{\cdot}0013089\,24\,(p) - 0{\cdot}000004257472\,(p)^2$.

b. **Eis.** Temperatur 0°.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v\,(p)$ durch Multiplication erhalten	$v\,(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	1	1	1	1	0·99869
IV. a.	29·936 29·992 30·038 M. 29·9887		0·034647 0·034510 0·034516 M. 0·0345577				
IV. b.	29·925 29·946 29·962 M. 29·9443	29·9665	0·034656 0·034603 0·034687 M. 0·0346187	0·034603	29·635	1·02546	1·03244
IV. a.	39·697 39·778 39·778 40·021 40·034 40·037 40·162	39·9295	0·026984 0·026888 0·026692 0·026348 0·026146 0·026727 0·026153	0·026562	39·355	1·04535	1·04231

IV. a.	49·740		0·021609				
	49·767		0·021401				
	49·767		0·021660				
	49·776		0·021681				
	M. 49·7625		M. 0·02158775				
IV. b.	50·044		0·021513				
	50·116	49·947	0·021453	0·0215056	49·097	1·05586	1·05139
	50·182		0·021460				
	50·184		0·021268				
	M. 50·1315		M. 0·0214235				
IV. a.	69·358		0·015578				
	69·41		0·015612				
	69·536		0·015485				
	M. 69·4347		M. 0·0155583				
IV. b.	70·061		0 015411				
	70·223	69·827	0·015433	0·0154843	68·791	1·06518	1·06729
	70·377		0·015387				
	M. 70·2203		M. 0·0154103				

Formel I. b: $r(p) = 0{\cdot}997393 + 0{\cdot}001308924\,(p) - 0{\cdot}000004257472\,(p)^2$.

c. Äthylen. Temperatur — 103. 55° C.

Serie	p	Mittlerer p	v	Mittleres v	(p)	$v\,(p)$ durch Multiplication erhalten	$v\,(p)$ nach der Formel berechnet
—	1	1	0·61927	0·61927	1	0·61927	0·61958
II.	19·943 19·943 M. 19·943		0·032228 0·032259 M. 0·0322435				
III.	19·600 19·635 M. 19·6175	19·7802	0·032554 0·032522 M. 0·032538	0·03239075	19·6298	0·63582	0·63484
IV. a.	29·861 29·879 29·889 M. 29·8763		0·021712 0·021839 0·021766 0·0217723				
IV. b.	29·773 29·829 29·866 M. 29·8227	29·8495	0·021776 0·021686 0·021647 M. 0·021703	0·02173765	29·5201	0·64169	0·64219

II.	40·169		0·016416				
	40·169		0.016421				
	M. 40·169		M. 0·0164185				
III.	39·348	39·8165	0·016695	0·0165462	39·2432	0·64932	0·64890
	39·58		0·016653				
	M. 39·464		M. 0·016674				
IV. a.	50·115		0·013289				
	50·115		0·013219				
	50·212		0·013347				
	50·212		0·013363				
	M. 50·1635		M. 0·0133045				
IV. b.	49·802		0·013259				
	49·854		0·013312				
	49·854	50·0025	0·013345	0·0133176	49·149	0·65453	0·65521
	49·854		0·013407				
	M. 49·841		M. 0·0133307				
IV. a.	69·64		0·0097279				
	69·97		0·0096425				
	70·08		0·0098209				
	M. 69·897		M. 0·00973043				
IV. b.	69·972		0·0097060				
	70·076	69·978	0·0097237	0·009711815	68·618	0·66640	0·66608
	70·129		0·0096499				
	M. 70·059		M. 0·0096932				

Formel I. c: $v\,(p) = 0{\cdot}6187044 + 0{\cdot}00037512\,(p) - 0{\cdot}0000026916\,(p)^2$.

Die Möglichkeit, diese Versuche durch die Formel

$$vp = a + bp - cp^2$$

darzustellen, zeigt, dass der Wasserstoff zwischen den Drucken von 1 bis 70 Atmosphären nicht nur bei + 99·14° C. und bei 0°, sondern auch bei — 103·55° C. sich so verhält, wie ihn Regnault bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und Amagat bei den Temperaturen zwischen + 17·7° C. und + 100·1° C. fanden, mit anderen Worten, dass das Product vp bei Zunahme des Druckes auch bei der Temperatur des siedenden Äthylens immer im Wachsen begriffen ist und keine Spur von einem Minimum und von vorangehendem Sinken dieses Productes zeigt. Auf der Fig. 3 sind die Curven $vp = a + bp - cp^2$ für alle drei Temperaturen graphisch dargestellt, wobei p als Abscissen und vp als Ordinaten aufgetragen sind.

Ein Blick auf diese Figur zeigt erstens, dass die Curven in Bezug auf die p-Axe schwach concav sind, zweitens dass sie verschiedene Neigung haben, und durchaus nicht parallel laufen. Je tiefer die Temperatur, desto grössere Neigung hat die Curve.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, welche Regnault und Amagat erhalten haben, so zeigt sich ein Unterschied. Aus den Zahlen von Regnault[1] würde man schliessen können, dass die Curve $vp = f(p)$ convex ist. Die im Jahre 1881 publicirten Zahlen von Amagat gaben keinen sicheren Aufschluss in dieser Hinsicht. So z. B. während man bei der Curve für 17·7° C. eine Convexität bemerken möchte, scheint die Curve für 100·1° C. zuerst convex und dann concav zu sein. Amagat selbst ist der Meinung, dass diese Curven im unteren Theile concav sind und erst bei hohen Drucken geradlinig und parallel werden.[2]

---

[1] Vergl. die Zusammenstellung in Violle, Cours de Physique. Tome I, p. 865. 1884.

[2] „Pour l'hydrogène cette rectitude des lignes est aussi complétement verifiée, que peut le comporter l'exactitude des resultats, depuis 100 atm. environ, dès la temperature ordinaire; aux pressions plus faibles il paraît rester encore une trace de la concavité de la courbe. qui est encore plus affaiblie à 100°, quoique non absolument disparue".

Amagat, Ann. d. Ch. et de Physique (5) V. 22, p. 377. 1881.

§. 6. Versuche im siedenden Sauerstoffe.

Der Apparat für Versuche im siedenden Sauerstoffe ist auf Fig. 2 abgebildet. Er unterscheidet sich von dem oben im §. 4 beschriebenen Apparate nur dadurch, dass das T-förmig durchbohrte Messingstück *d* in dem Deckel *t* meines zur Verflüssigung der permanenten Gase in grösserer Menge construirten und in der Abhandlung „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs etc."[1] beschriebenen Apparates eingelöthet ist. Nur ist das Glasgefäss *a*, welches bis zum Boden der Verflüssigungsröhre *r* mit dem Reagenzglasröhrchen *r''* reicht, beträchtlich kleiner, als beim vorherbeschriebenen Apparate.

Es wäre hier überflüssig, die in der soeben citirten Abhandlung gegebene Beschreibung sowohl des Verflüssigungsapparates wie auch des ganzen Verfahrens bei Anwendung des flüssigen Sauerstoffes als Kältemittel zu wiederholen.[2]

Ich habe am Verfahren seit derzeit nichts geändert, da keine Abänderung sich als vortheilhaft erwies. Nur das Rohr *y* wird kürzer genommen; sonst ist das Einzige, was ich abgeändert habe, die Methode, das Äthylen zu giessen.

Wie man sich erinnern wird, bestand die Methode darin, dass man das bis auf etwa — 18° C. mit Eis und Kochsalz abgekühlte flüssige Äthylen durch ein mit fester Kohlensäure und Äther auf — 80° C. abgekühltes Schlangenrohr gehen liess. Ich habe diese Kühlvorrichtung in der Weise umgeändert, dass ich einen Schraubenhahn *A* (Fig. 2) hinter den Kühler *r'* (d. h. zwischen den Kühler und das Ausflussröhrchen *c'*) setzte. Wird beim geschlossenen Hahn *A* das Reservoir mit dem flüssigen Äthylen mit dem Schlangenrohr *r'* in Verbindung gesetzt, so füllt sich dasselbe mit dem Äthylen, welches die Temperatur von — 80° C. annimmt. Rührt man jetzt an der Schraube *A*, so fliesst Äthylen fast wie Wasser.

---

[1] v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 91, S. 677. 1885.

[2] Da die Buchstaben auf dem Theile der Figur, welcher den Verflüssigungsapparat darstellt, dieselben sind, wie an den entsprechenden Theilen des Apparates in der citirten Abhandlung, so wird der Leser, welchem dieses Verfahren fremd ist, sich mit Leichtigkeit orientiren können.

Im Sauerstoff sind zwei Versuchsreihen in zwei verschiedenen Glasgefässen ausgeführt worden. Ich veröffentliche hier nur die zweite Reihe, welche aus 50 Versuchen bestand, von denen 41 im Sauerstoff und 9 zur Controle der Methode in Eis angestellt wurden.

Das Glasgefäss *a* fasste bei 0° C. 5·6302 *g* Quecksilber, sein Volumen war also bei 0° C. 0·41412 cm^3, in Siedetemperatur des Sauerstoffes 0·41221 cm^3. *q* (die im Gefäss bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffes gebliebene Gasmenge) war 1·2297 cm^3. Aus dem „schädlichen Raume" gingen in das Endiometerrohr hinüber:

bei 50·05 Atmosphären .....2·595 cm^3
„ 69·89 „ .....3·641 „

Die Versuche geschahen auf folgende Weise:

Nachdem das Verflüssigungsrohr *r* mit flüssigem Sauerstoff, so weit es ging, gefüllt war und der flüssige Sauerstoff noch unter dem Drucke von 40 Atmosphären sich befand, habe ich den Wasserstoff aus dem Reservoir in das Glasgefäss *a* so lange eingelassen, bis das Quecksilber im Luftmanometer auf der vorher bestimmten Marke stand. War dies der Fall, so gab mein Assistent, Herr Dr. Theodor Aleksandrowicz, dem ich bei dieser Gelegenheit für alle Hilfe, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen wärmsten Dank ausspreche, ein Zeichen, worauf ich den Hahn *B* vom Wasserstoffreservoir schloss und mittelst des Hahnes *v'* den flüssigen Sauerstoff auf den atmosphärischen Druck überführte. Die entstandene Abkühlung bewirkte das Sinken des Manometers und der Wasserstoff wurde wieder soweit zugelassen, dass das Quecksilber im Luftmanometer bis 2 *mm* oberhalb der vorher erwähnten Marke zu stehen kam. Jetzt wurde der Hahn *B* definitiv geschlossen und im Augenblicke, wo das Quecksilber, sehr langsam sinkend, der Marke sich näherte, schloss ich auf ein Zeichen des Herrn Aleksandrowicz den Hahn *c*, worauf im Augenblicke des Schliessens, er das Manometer ablas. Jetzt wurde der Hahn *f* aufgemacht und das Gas in das Endiometerrohr hinübergelassen.

Die Dimensionen des Glasgefässes wurden so gewählt, dass, nachdem das letzte Bläschen des Wasserstoffes in das Endio-

meterrohr hinüberging, das Glasgefäss *a* noch unter dem Niveau des flüssigen Sauerstoffes sich befand.

Die nachstehende Tabelle (f.S.) ist auf dieselbe Weise wie die des §. 4 eingerichtet, nur sind die Versuche in Gruppen getheilt und neben den Mittelwerthen der Volumina und Drucke, die absoluten Druckwerthe von letzteren angegeben.

Aus den Versuchen, welche im §. . .* dieser Untersuchung beschrieben worden sind, musste gefolgert werden, dass die Temperatur des siedenden Sauerstoffes bei diesen Versuchen gleich 182·446° C. war.

Berücksichtigt man, dass bei dieser Temperatur das Product vp unter dem Drucke einer Atmosphäre gleich 0·330645 ist und bildet man Producte aus Mittelwerthen von v und (p), so bekommt man nachstehende Tabelle:

v	(p)	$v\,(p)$ [1]	$v\,(p)$ [2]	Differenz berechn. — beob.
0·330645	1	0·330645	—	—
0·0229956	14·173 **)	0·32591 **)	—	—
0·0200676	16·676	0·33464	0·3366944	+0·00205
0·019799	17·037	0·33729	0·3367910	—0·00050
0·0172297	19·637	0·33833	0·3374973	—0·00083
0·017095	19·8429	0·33921	0·3375533	—0·00166
0·011447	29·646	0·33935	0·3402515	+0·00090
0·00867935	39·656	0·34418	0·3430679	—0·00112
0·0067587	49·4207	0·33402	—	—
0·0066634	50·3605	0·33557	—	—
0·0059248	58·7086	0·34783	0·3485997	+0·00076
0·0050778	69·378	0·35228	0·3517956	—0·00049

[1] Erhalten durch Multiplication von v und (p).

[2] Berechnet nach der Formel.

*) [Anmerkung am Ende der Abhandlung Z.]

**) [Corr. $(p) = 14·983$, $v\,(p)$ 0·344542. Siehe Anmerkung zu der Tabelle auf f. Seite. Z.]

Siedender

N.	Druck	Q	q	q'
25.	14·999	17·728		
23.	15·026	17·335		
26.	15·027	17·456		0·74
21.	15·028	16·727		
22.	15·044	17·497		
34.	15·191	17·836		
35.	15·198	17·532		0·75
29.	16·77	20·25		
30.	16·776	20·299		
28.	16·786	19·379		0·833
27.	16·789	20·367		
29. bis	16·810	20·462		
37.	17·13	20.427		0·85
36.	17·174	20·457		0·855
16.	19·687	23·801		0·989
21.	19·799	23·729		
17.	19·833	23·750		0·992
20.	19·833	23·464		
18.	19·868	23·065		0·997
39.	19·98	24·401		
19.	19·985	23·791		1·002
38.	20·153	24·331	1·2297	1·013
8.	29·899	37·048		
10.	29·902	36·912		1·53
40.	30·045	35·876		1·533
41.	30·065	35·491		1·538
42.	40·092	47·947		2·053
43.	40·391	48·708		2·07
45.	49·895	61·113		2·56
46.	50·213	62·802		2·575
47.	50·365	63·063		2·585
44.	50·65	62·418		2·603
12.	51·235	63·326		2·63
11.	51·252	63·204		2·636
48.	59·027	73·045		3·04
49.	59·064	73·273		3·044
33.	59·871	70·001		3·089
31.	60·409	70·264		3·115
32.	60·682	70·699		3·13
15.	70·441	84·004		3·64
13.	71·085	83·217		3·68

*) [Ein Rechnungsfehler, der aus der Verschiebung des Decimalpunktes. Hiermit erscheint das Minimum in der Tabelle, S. 1355, vielleicht zweifelhaft.

Sauerstoff.

r	Mittleres v	Mittlerer p	Mittleres (p)
0·022626 0·023125 0·022969 0·023942 0·022917 0·022705 0·022885	0·0229956	15·073	14·173 *)
0·019964 0·019917 0·020844 0·019852 0·019761	0·0200676	16·786	16·676
0·019811 0·019787	0·019799	17·152	17·037
0·017147 0·017199 0·017184 0·017391	0·0172297	19·788	19·637
0·017692 0·016736 0·017161 0·016792	0·017095	19·9965	19·8429
0·011217 0·011258 0·011587 0·011716	0·011447	29·978	29·646
0·0087473 0·0086114	0·00867935	40·241	39·656
0·0068951 0·0067073 0·0066800 0·0067525	0·0067587	50·2807	49·4207
0·0066565 0·0066703	0·0066634	51·2435	50·3605
0·0057866 0·0057685 0·0060492 0·0060283 0·0059915	0·0059248	59·8106	58·7086
0·0050519 0·0051037	0·0050778	70·763	69·378

in der Reductionstafel, S. 1334, entsprungen ist. Es sollte sein 14·983. Der hohe Werth des experimentellen Materials bleibt aber unangegriffen. Z.]

Ein Blick auf diese Tabelle (S. 1355) zeigt, dass der Wasserstoff bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs bereits sich so verhält, wie alle Gase bei der gewöhnlichen Temperatur. Das Product vp nimmt zuerst mit der Druckzunahme ab, in der Nähe von 14 Atmosphären liegt ein Minimum, dann beginnt dieses Product zu steigen und die Beobachtungen von 16 Atmosphären an, lassen sich durch die Formel:

$$v(p) = 0 \cdot 3322739 + 0 \cdot 0002599317\,(p) + 0 \cdot 0000003091856\,(p)^2$$

darstellen, welche in Bezug auf die p-Achse convex ist.[1]

In wie weit diese Formel Versuche wiedergibt, erhellt am besten aus den Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen von $v(p)$. Die ganze Curve ist auf der Fig. 3 abgebildet. Der rechte Zweig ist noch mehr geneigt als die Curve beim Versuche im Äthylen.

Die genaue Feststellung der Lage des Minimums von $v(p)$ muss für spätere Untersuchungen beibehalten werden.

§. 7. Gleichung der Isotherme.

Sämmtliche Resultate der Untersuchung lassen sich also durch die vier folgenden Formeln darstellen:

bei 99·14° C. $v(p) = 1 \cdot 361299 + 0 \cdot 001360051\,(p) - 0 \cdot 000004099268\,(p)^2$
bei 0° $v(p) = 0 \cdot 997393 + 0 \cdot 001308924\,(p) - 0 \cdot 000004257472\,(p)^2$
bei — 103·55° C. $v(p) = 0 \cdot 6187044 + 0 \cdot 00087512\,(p) - 0 \cdot 0000026916\,(p)^2$
bei —182·446° C. $v(p) = 0 \cdot 3322739 + 0 \cdot 0002599317\,(p) + 0 \cdot 0000003091856\,(p)^2$

von denen drei ersten für Drucke von 1 bis 70 und die vierte für Drucke von 16 bis 70 Atmosphären gültig sind. Sie stellen die Beziehung zwischen Druck und Volumen für jede von vier Temperaturen einzeln dar.

---

[1] Nur weichen die Beobachtungen bei dem Drucke von circa 50 Atmosphären von der Curve ab. Obgleich ich diese Abweichung irgend einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben geneigt bin, so hielt ich es nicht für angezeigt, diese Versuche zu streichen, da ich den vermuthlichen Fehler nicht auffinden konnte. Die Aufklärung dieses Punktes muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, da ich augenblicklich nicht in der Lage bin, diese Versuche wieder aufzunehmen.

Das in allen diesen Formeln enthaltene Beobachtungsmaterial lässt sich durch folgende empirische Gleichung darstellen:

$$(p) = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{\varepsilon^T v^2}.$$

Es bedeuten: T die absolute Temperatur des Gases (gezählt von $-273°$ C.). $R = \frac{1}{273}$; $\alpha = 0 \cdot 00111665$; $K = 0 \cdot 00051017$; $\varepsilon = 1 \cdot 003892$.

Die nachstehende Tabelle (auf f. S.) zeigt, in wie weit diese Isotherme den Beobachtungen entspricht.

Obgleich diese Gleichung auffallend gut die Beobachtungen wiedergibt, so bin ich weit davon entfernt zu behaupten, dass man aus dem von mir hier mitgetheilten Material nicht eine noch besser sich an die Beobachtungen anschliessende Isotherme ableiten könnte.

Indess bin ich überzeugt, dass die von mir vorgeschlagene Gleichung mit etwas abgeänderten Werten der Constanten das Verhalten des Wasserstoffs in den Beobachtungsgrenzen ebenso gut, oder vielleicht noch besser wiedergeben kann.

Was die Form der hier vorgeschlagenen Gleichung anbetrifft, so unterscheidet sie sich von der Clausius-Sarrau'schen Gleichung[1] nur dadurch, dass die in dieser Gleichung vorkommende fünfte Constante β den Werth Null hat. Dadurch nähert sich die Isotherme wieder der alten Form, welche ihr zuerst Rankine[2] gegeben hat.

§. 8. Der kritische Zustand.

Es gehört unstreitbar zu den grössten Errungenschaften der neueren Physik, dass man aus der Gleichung der Isotherme eines Gases die für seinen kritischen Zustand charakteristischen Daten ableiten kann.

Bei der gegenwärtigen Kenntniss der Beziehung zwischen Volumen, Temperatur und Druck eines Gases kann die Isotherme

---

[1] Sarrau, Comptes rendus. Vol. 101, p. 943. 1885.

[2] Bericht von Helmholtz in Berl. Ber. 1854. S. 362.

Volumen	(p)											
	bei 99·14° C.			bei 0° C.			bei — 103·55° C.			bei — 182·446° C.		
	beob.	n. d. F.	Δ	beob.	n. d. F.	Δ	beob.	n. d. F.	Δ	beob.	n. d. F.	Δ
0·13744901	10	9·992	— 0·008	7·325	7·326	+ 0·001	4·530	4·539	+ 0·009	—	—	—
0·03522856	40	39·863	— 0·137	29·297	29·173	— 0·124	17·985	17·983	— 0·002	—	—	—
0·02052023	70	69·967	— 0·033	51·333	51·117	— 0·116	31·359	31·361	+ 0·002	16·404	16·243	— 0·161
0·01459677	—	—	—	73·337	73·354	+ 0·017	44·698	44·806	+ 0·108	23·188	22·920	— 0·268
0·01137010	—	—	—	—	—	—	58·087	58·492	+ 0·405	29·932	29·574	— 0·358
0·00992731	—	—	—	—	—	—	67·013	67·768	+ 0·755	34·409	34·006	— 0·403
0·00756286	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45·587	45·182	— 0·405
0·00590979	—	—	—	—	—	—	—	—	—	59·002	58·927	— 0·075
0·00517134	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67·994	68·387	+ 0·393

mit einer für die erste Näherung hinreichenden Genauigkeit durch eine Gleichung dargestellt werden, welche in Bezug auf das Volumen eine Gleichung des dritten Grades ist. [1]

Zeichnet man mit Hilfe einer solchen Gleichung ein System von Isothermen, indem man für gegebene Werthe von v und T die zugehörigen p berechnet, und trägt man p auf der Abscissen- und v auf der Ordinatenachse eines rechtwinkligen Coordinatensystems auf, so bekommt man ein Diagramm, welches sich nur dadurch von dem bekannten Andrews'schen Diagramm für das Verhalten der Kohlensäure unterscheidet, dass der Theil jeder Curve, welcher bei niedrigeren Temperaturen dem sichtbaren Condensationsvorgange entspricht und in dem Andrews'schen Diagramm durch eine gerade Linie dargestellt wird, hier durch eine gekrümmte ersetzt wird, die theilweise oberhalb, theilweise unterhalb dieser geraden Linie verläuft und dieselbe in drei Punkten schneidet.

Man übergeht von einem solchen Diagramm zu dem Andrews'schen über, indem man — wie dies von Clerk-Maxwell[2] und von Clausius[3] gezeigt worden ist — die Andrews'sche gerade Linie so zieht, dass die beiden von dieser und von der gekrümmten Linie eingeschlossenen Flächenräume gleich gross werden.

Bei höheren Temperaturen rücken die drei Schnittpunkte der gekrümmten Linie aneinander immer näher, und wo sie schliesslich auf einer Isotherme zusammenfallen, da liegt auf dem Diagramm der Andrews'sche kritische Punkt.

Man erhält ihn aus der Gleichung der Isotherme auch direct, indem man in dieser Gleichung p nach v zweimal differenzirt und die erhaltenen Werthe von $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{d^2p}{dv^2}$ gleich Null setzt. Die auf diese Weise enthaltenen zwei Gleichungen verbunden mit der Gleichung der Isotherme liefern die Werthe für das kritische Volumen, den kritischen Druck und die kritische Temperatur.

---

[1] Nach einer brieflichen Mittheilung von Prof. Tait an den Verfasser, hätte die wahre Isotherme weder eine solche, noch die seit Andrews gewöhnlich angegebene Form.

[2] Clerk-Maxvell, „Nature" vom 4. und 11. März 1875.

[3] Clausius, Wied. Ann. Bd. 9., S. 337. 1880.

Wendet man dieses Verfahren auf die im vorigen Paragraph aufgestellte Isotherme für den Wasserstoff an, so erhält man für den kritischen Zustand:

$$T_{\varepsilon}{}^{T} = \frac{8K}{27R\alpha}$$

$$P = \frac{RT}{8\alpha}$$

$$V = 3\alpha$$

oder nach dem Einsetzen der Werthe der Constanten:

kritische Temperatur $= 32 \cdot 6$ oder $- 240 \cdot 4°$ C.,
kritischer Druck ... $= 13 \cdot 3$ Atmosphären,
kritisches Volumen . $= 0 \cdot 00335$ woraus
kritische Dichte .... $= 0 \cdot 027$.

Es frägt sich jetzt in wie weit ein auf diese Weise gewonnenes Resultat als zuverlässig betrachtet werden kann.

Wollte man als Mass der Zuverlässigkeit die auf ähnliche Weise von Sarrau ausgeführten Berechnungen der kritischen Zustände nehmen, so würde man allerdings zunächst keine sehr vortheilhafte Vorstellung von dieser Zuverlässigkeit erhalten.

Sarrau[1] hatte bekanntlich im Jahre 1882, also genau ein Jahr vor der Verflüssigung der sogenannten permanenten Gase aus den Amagat'schen Versuchen über die Compressibilität dieser Gase, ihre kritischen Zustände berechnet. Er fand als kritische Temperatur und Druck:

für Sauerstoff $- 105 \cdot 4°$ C. und $48 \cdot 7$ Atmosphären,
„ Stickstoff $- 123 \cdot 8°$ C. und $42 \cdot 1$ Atmosphären,

während nachher aus meinen Messungen[2]

für Sauerstoff.... $-118°$ C. und 50 Atmosphären,
„ Stickstoff etwa $-146°$ C. und 33 Atmosphären

sich ergaben. Dieselben Berechnungen von Sarrau lieferten für Wasserstoff — wie bereits erwähnt — $174 \cdot 2°$ C. und $98 \cdot 9$

[1] Sarrau, Comptes rendus. Vol. 94, p. 639, 718 und 845. 1882.
[2] v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 91, S. 696 und 701. 1885.

Atmosphären. Selbst für Äthylen und Sumpfgas erhielt Sarrau unrichtige Zahlen: für das erstere 1·5° C. und 43·5 Atmosphären, während nach Dewar[1] 10·1° C. und 51 Atmosphären und nach Van der Waals[2] 9·2° C. und 58 Atmosphären als die richtigen Zahlen gelten; für das zweite —75·7° C. und 46·8 Atmosphären, während die wahrscheinlichsten Zahlen etwa —82° C. und 55 Atmosphären betragen. Nur für die Kohlensäure, deren Zusammendrückbarkeit so bekannt ist, wurde die richtige Zahl 32° C. und 77 Atmosphären ermittelt.[3]

Berücksichtigt man noch, dass neulich aus denselben Versuchen von Amagat, Sutherland für Wasserstoff —242·4° C. und 22 Atmosphären ableitete, so müssen beim ersten Anblick solche Berechnungen als sehr unsicher erscheinen. Dagegen lässt sich bemerken, dass, wenn die Berechnungen für Sauerstoff und Stickstoff so schlecht ausfielen, daran der Umstand schuldig ist, dass die sonst sehr werthvollen Messungen von Amagat bloss in dem Temperaturintervall zwischen 17 und 100° C. angestellt wurden, also viel zu weit von der kritischen Temperatur und dass anderseits die zur Berechnung der Versuche gewählte ältere Clausius'sche Formel — wie dies Clausius später selbst erkannte[4] — die Abhängigkeit von der Temperatur unvollkommen wiedergibt. Desshalb sind bei beiden Gasen die Fehler in der Angabe der kritischen Drucke geringer als in den Angaben der kritischen Temperaturen ausgefallen.[5]

Die Abweichungen bei Äthylen und Sumpfgas können auf unreinen Zustand dieser Gase zurückgeführt werden. Bekanntlich wollte Regnault mit dem Äthylen — wegen der Unmöglich-

---

[1] Dewar, Phil. Mag. [5]. Vol. 18, p. 214. 1884.

[2] Van der Waals, Die Continuität etc. p. 100. 1881.

[3] Die nachherigen Berechnungen von Sarrau (Comptes rendus Vol. 101, p. 944, 1885), lieferten für dieses Gas 32·7° C. und 75·64 Atm.

[4] Clausius, Wied. Ann. Bd. 14, S. 281. 1881.

[5] Als Curiosum mag erwähnt werden, dass bei manchen französischen Physikern die Zahlen von Sarrau noch als die richtigen angeführt werden. So z. B. in einer im Jahre 1886 erschienenen Abhandlung streichen die Herren Vicent und J. Chappnis aus einer von Dewar mitgetheilten Tabelle die von mir bestimmten Zahlen und ersetzen sie durch die Sarrau'schen. Journal de Physique [2]. Vol. 5, p. 64. 1886.

keit, es rein zu haben — gar nicht experimentiren.[1] Über das Sumpfgas beklagte er sich wiederholentlich.[2]

Es kann desshalb sein, dass die Beobachter mit nicht ganz identischen Gasen zu thun gehabt haben und desshalb ist eine genaue Übereinstimmung unmöglich.

Was den Wasserstoff anbetrifft, so bestand der von Sarrau hier begangene Fehler darin, dass er in der Formel

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K}{T(v+\beta)^2}$$

nach welcher er rechnete, bei der grossen Unsicherheit, welche in Bezug auf die Constante β bei dem Wasserstoff herrscht, ihr den negativen Werth beilegte. In Folge dessen bekam er für kritische Temperatur und Druck, von welcher die erstere zu $(\alpha+\beta)^{-\frac{1}{2}}$ und letztere zu $(\alpha+\beta)^{-\frac{3}{2}}$ proportional sind — wobei α und β Grössen von derselben Ordnung sind — sehr grosse Zahlen.[3]

Mit diesen Zahlen werden selbstverständlich auch die Dewar'schen Speculationen über die Dichte des Wasserstoffes beseitigt.[4]

Es bleiben noch die Zahlen von Sutherland zu discutiren. Obgleich diese Zahlen sich sehr nahe mit den meinigen berühren, so scheint mir diese Übereinstimmung nur eine ganz zufällige zu sein, da dieselbe Gleichung, nach welcher Sutherland rechnet, bei Anwendung auf die atmosphärische Luft für kritische Temperatur und Druck —154° C. und 40 Atmosphären und bei der Anwendung auf die Kohlensäure 42·8° C. und 82·23 Atmosphären geliefert hat. Nun liegt aber die kritische Temperatur der Luft in der Nähe von —141° C. und der kritische Druck zwischen 37·8 und 41·3 Atmosphären[5] und für die Kohlensäure werden

---

[1] „Je n'ai pas déterminé la compressibilité de ce gas, parce que les procédés employés pour sa preparation ne les donnent pas avec une composition constante". Regnault, II, p. 243. 1862.

[2] Regnault, II, p. 242, 1862; III, p. 778, 1870.

[3] Vergl. was er selbst sagt darüber in Comptes rendus. Vol. 94, p. 847. 1882.

[4] Vergl. oben §. 1.

[5] v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 92, S. 641. 1885.

bekanntlich seit Andrews 30·92° C. und 75 — 77 Atmosphären als zuverlässige Zahlen angenommen. Die Abhandlung von Sutherland enthält keine Angaben, aus welchen man ersehen könnte, in wie weit seine Formel die Beobachtungen von Amagat bei Wasserstoff und Luft wiedergibt. Sie enthält aber eine Tabelle,[1] welche den Vergleich zwischen der Formel und der Beobachtung für die Kohlensäure ermöglicht. Bei 100° C. stimmt die Formel mit den Versuchen von Amagat gut überein. Bei 64° C. gehen die Abweichungen bei den beobachteten und berechneten Drucken bis zu 6 Atmosphären. Bei 35·5° C. ist schon gar keine Übereinstimmung vorhanden, wie folgende Tabelle zeigt:

Volumen.....	0·01368	0·00496	0·00303	0·00263	0·00235	0·002053
Druck in Atm. nach Amagat..	42·8	61	70	91	140	320
Druck in Atm. n. d Gleichung..	43·29	53·34	67·57	106·8	176	338

Eine Gleichung, die auf solche Weise die Beobachtungen wiedergibt, braucht nicht auf ihre Consequenzen geprüft werden. Sutherland übersieht es und sucht nur die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Angaben für den kritischen Punkt zu erklären. Er findet die Ursache dieser Abweichungen in der Behauptung, die kritische Temperatur der Substanz sei abhängig von den Dimensionen des Gefässes, in welchem die Bestimmung gemacht worden ist. Die Zahl von Andrews sei falsch, weil sie in einer Capillare ermittelt worden ist. Die „wahre" kritische Temperatur[2], d. h. 42·8 würde sich ergeben haben, wenn der Versuch im breiteren Rohre angestellt wäre. Nun lehrt aber der bekannte zur Demonstration des kritisches Punktes bestimmte Vorlesungsversuch mit der Natterer'schen Glasröhre, welche an beiden Enden zugeschmolzen flüssige Kohlensäure enthält, dass dies nicht der Fall ist. Taucht man

[1] Sutherland, l. c. p. 130—131.

[2] „The true critical temperature", l. c. p. 132.

eine solche Röhre ganz unter Wasser von 32° C., so verschwindet der Meniscus, obgleich die Röhre mehrere Millimeter breit ist.

Ich darf desshalb nicht die von Sutherland für den Wasserstoff berechneten Zahlen, als Bestätigung meiner Resultate betrachten.

Es bliebe also nur der Fall der Kohlensäure als Beweis dafür, dass, wenn die Zusammendrückbarkeit des Gases hinreichend bekannt ist und die Gleichung der Isotherme die Beobachtungen gut wiedergibt, der berechnete kritische Zustand mit der Erfahrung übereinstimmt.

Zu Gunsten der Wahrscheinlichkeit des von mir berechneten Resultates spricht der Umstand, dass er auf der Untersuchung der Zusammendrückbarkeit in sehr weiten Temperaturgrenzen basirt ist. Die richtige Beurtheilung dieser Frage, kann sich aber erst aus den Betrachtungen, denen der nächste Paragraph gewidmet ist, ergeben.

Ich will hier noch hinzufügen, dass ich die Versuche auch nach anderen Gleichungen berechnet habe und zu ganz ähnlichen Resultaten in Bezug auf den kritischen Zustand gekommen bin. Die grössten Abweichungen von dem oben mitgetheilten Werthe für die kritische Temperatur betragen bloss ein Paar Grade, die kritischen Drucke varirten mehr. Sie waren aber alle kleiner als der oben angeführte. Wenn ich schliesslich bei der oben mitgetheilten Isotherme stehen geblieben bin, so geschah es, weil sie unter den anderen Gleichungen am besten den Beobachtungen entsprach.

§. 9. Die übereinstimmenden Zustände.

Ob nun aber die kritische Temperatur des Wasserstoffes — 240·4° C. und der kritische Druck 13·3 Atmosphären beträgt, ob es andere, nur wenig verschiedene Werthe sind: in jedem Falle drängt sich jetzt folgende, beim ersten Anblick unaufklärliche Frage auf: Wie kann dies in Einklang damit gebracht werden, dass das Minimum für das Product $v\,(p)$ beim Wasserstoff bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes (— 182·54° C.) in der Höhe von circa 14 Atmosphären Druck liegt, und dass es bei — 104·55° C. und bei höheren Temperaturen gar nicht vorhanden zu sein scheint? Dieses Product beginnt nämlich schon

bei der Temperatur des siedenden Athylens von dem Drucke einer Atmosphäre an mit dem Wachsen des Druckes auch zu wachsen.

Diese Frage wird noch deutlicher auftreten, wenn man sich des Diagrammes erinnern wird, welches ich kürzlich für den Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie [1] gegeben habe. Nehmen wir als Beispiel die Kohlensäure, so zeigen die Versuche von Amagat, [2] dass bei jeder Temperatur, die höher als die kritische ist, das Minimum des Productes $v(p)$ bei einem höheren Drucke, als der kritische liegt, und dass der Druck um so höher ist, je höher die Temperatur steigt.

So liegt dieses Minimum

bei der Temperatur von ...	35·1	42	50	60	70	80	90·2	100° C.	
bei dem Drucke von	92·1	105·2	128·9	151·3	171	184·2	197·3	210·5	Atmosphären,

während der kritische Druck bekanntlich bloss ·75—77 Atmosphären beträgt.

Trägt man diese Drucke auf ein Diagramm auf, auf welchem die absoluten Temperaturen als Abscissen und die Drucke als Ordinaten bezeichnet werden, so bekommt man eine mit dem Wachsen der Temperatur aufsteigende Curve, die ihre concave Seite zu der Abscissenachse kehrt. Diese Curve bildet — wie ich es gezeigt habe — die Fortsetzung der Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes der flüssigen Kohlensäure, oder der Verflüssigungscurve der Kohlensäure. Diese beiden Curven, d. h. die Curve der kleinsten Werthe des Productes $v(p)$ und die Verflüssigungscurve sind verschiedene Zweige einer und derselben Curve, die ich die Hauptcurve des Diagramms genannt habe. Diese Curve theilt das ganze Diagramm in zwei Theile, die auf eine ganz charakteristische Weise sich von einander unterscheiden. Die Substanz in einem jeden Zustande, welcher auf dem Diagramm oberhalb dieser Curve liegt, ändert bei

---

[1] v. Wroblewski, Diese Ber. Bd. 94, S. 257. 1886.

[2] A. a. O .p. 374.

gleichbleibender Temperatur ihre Dichte auf die Weise, dass wenn der Druck wächst, das Product $v(p)$ gleichfalls wächst. Dagegen in einem jeden Zustande, welcher auf dem Diagramm unterhalb der Hauptcurve liegt, nimmt das Product $v(p)$ bei gleichbleibender Temperatur mit dem wachsenden Druck ab.

Wenden wir dasselbe Diagramm auf den Wasserstoff an, so müsste man erwarten, dass bei den Temperaturen, welche höher sind, als die berechnete kritische (—240·4° C.) das Minimum von $v(p)$ bei höheren Drucken, als der berechnete kritische (13·3 Atm.) liege.

Der Versuch hat aber gezeigt, dass bei — 182·55° C. dieses Minimum bei etwa gleichem Drucke sich befindet, und dass es bei höheren Temperaturen (z. B. — 103·55° C.) schon gar nicht zu finden ist, also bei einem kleineren Drucke, als der atmosphärische sein muss, mit anderen Worten bei einem kleineren Drucke, als der kritische.

Dieses abweichende Verhalten des Wasserstoffes verschwindet aber sobald man es mit dem Verhalten anderer Gase in „übereinstimmenden Zuständen" vergleicht.

Es war ein glücklicher Gedanke von Van der Waals zu zeigen, dass man von den Körpern in „übereinstimmenden Zuständen" reden kann. Man hat schon lange vor ihm nach solchen Zuständen, besonders bei den Dämpfen gesucht und eine Reihe empirischer Regeln über correspondirende Drucke, correspondirende Siedetemperaturen u. s. w. aufgestellt.

Van der Waals war aber der erste, welcher gezeigt hatte, dass man für den Ausgangspunkt für solche Betrachtungen den kritischen Zustand der Körper nehmen muss. Man kann jetzt seinen Betrachtungen folgende verallgemeinerte Form geben:

Körper im kritischen Zustande sind auch im übereinstimmenden Zustande. Der Unterschied in der physikalischen und optischen Dichtigkeit der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes in diesem Zustande ist verschwindend klein oder — wie man es früher behauptete — gar nicht vorhanden. Um andere übereinstimmende Zustände der Körper zu finden, muss man für Drucke, Volumina und Temperaturen, für jeden Körper besondere Einheiten einführen und zwar, als Einheit für Temperatur die kritische Temperatur, als Einheit für Druck den kriti-

schen Druck und als Einheit für Volumen, das kritische Volumen des betreffenden Körpers nehmen, wobei die Temperaturen vom absoluten Nullpunkt an zu zählen sind. Körper sind jedesmal in übereinstimmendem Zustande, sobald ihre Temperaturen und Drucke, unter welchen sie sich befinden, gleich grosse Theile, oder gleich grosse Multipla ihrer kritischen Temperaturen und ihrer kritischen Drucke bilden. Dann bilden ihre Volumina oder ihre Dichten ebenfalls gleich grosse Theile oder gleich grosse Multipla ihrer kritischen Volumina oder ihrer kritischen Dichten.

Nehmen wir als Beispiel Sauerstoff und Kohlensäure. Beide Körper sind im übereinstimmenden Zustande, wenn der Sauerstoff auf —118° C. abgekühlt ist und sich unter dem Drucke von 50 Atmosphären befindet, die Kohlensäure dagegen eine Temperatur von 30·92° C. hat und unter dem Drucke von 75 bis 77 Atmosphären steht. Dies ist ihr kritischer Zustand. Nehmen wir jetzt an, dass der Druck, unter welchem der Sauerstoff steht, um 50 Atmosphären grösser geworden ist, dann ist die Kohlensäure im übereinstimmenden Zustande mit dem Sauerstoff, wenn der Druck, unter welchem sie sich befindet, gleich 150 bis 154 Atmosphären geworden ist. Lassen wir den früheren Druck bei beiden Körpern bleiben, erwärmen wir aber den Sauerstoff bis 37° C., dann wird die Kohlensäure erst dann im übereinstimmenden Zustande sein, wenn sie die Temperatur von 334.84° C. hat. Selbstverständlich bleiben beide Körper wieder im übereinstimmenden Zustande, wenn der Sauerstoff bei 37° C. unter dem Drucke von 100 Atmosphären und die Kohlensäure bei 334·84° C. unter dem Drucke von 150—154 Atmosphären stehen. Volumina und Dichten beider Körper in allen diesen vier Fällen befinden sich immer im übereinstimmenden Zustande.

Die Richtigkeit dieser Betrachtung lässt sich am leichtesten prüfen, wenn man das Verhalten zweier Körper bei den Temperaturen und Drucken vergleicht, welche kleiner als kritische sind, das heisst bei den Bedingungen, bei welchen die zu dem Versuche genommene Menge Substanz in zwei Theile zerfällt, in Flüssigkeit und gesättigten Dampf, beide getrennt durch eine scharfe Meniscusfläche. Man muss dann die Dampfspannungen bei den correspondirenden Temperaturen vergleichen. Die Dampf-

spannungen beider Körper müssen dann in demselben Verhältnisse stehen, welcher zwischen den kritischen Drucken besteht.

Van der Waals hat die Dampfspannungen verschiedener Flüssigkeiten, wie schweflige Säure, Äther, Chloräthyl, Kohlensäure und Wasser zu diesem Zwecke untereinander verglichen und fand die Übereinstimmung „immerhin so gross, dass man das aufgestellte Gesetz, wenn nicht als streng giltig, so doch annäherungsweise als den Verlauf der Dampfcurve bestimmend ansehen muss.“ [1]

Eine ganz vollkommene Übereinstimmung bei solchen Vergleichungen kann übrigens nicht erwartet werden, und zwar nicht etwa desshalb, weil die auseinandergesetzte Beziehung nur annäherungsweise giltig wäre, sondern weil das ganze vorhandene Beobachtungsmaterial für solche Vergleiche sehr wenig geeignet ist.

Diese Bemerkung gilt zuerst für die Spannkraftsbestimmungen der verflüssigten Gase, wo die Druckbestimmungen oft aller Genauigkeit entbehren und auf eine Weise gemessen worden sind, die einen Vergleich zweier Substanzen unmöglich macht. Noch unsicherer sind die Angaben in Bezug auf die kritischen Temperaturen und am wenigstens sicher sind die Bestimmungen der kritischen Drucke. [2]

Dazu kommt noch der Umstand, dass die Substanzen, mit welchen man arbeitete, nicht immer rein waren. Die Angaben der einzelnen Forscher gehen aus diesem Grunde oft sehr weit voneinander. Mit dem definitiven Urtheil über den Grad der Exactheit der auseinandergesetzten Beziehung muss bis zur Durchführung der eigens zu diesem Zwecke angestellten Untersuchungen abgewartet werden. Vorläufig wird für unsere weiteren Betrachtungen der von van der Waals nachgewiesene Grad der Genauigkeit genügen.

---

[1] Van der Waals, a. a. O. p. 131.

[2] Über die ganze Unsicherheit, welche auf den Bestimmungen der kritischen Temperaturen und vor allem der kritischen Drucke lastet — sehe man meine Abhandlung: „Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.“

Zeichnet man also auf einem Diagramm, dessen Ordinaten Drucke und dessen Abscissen absolute Temperaturen sind, Spannkraftscurven des gesättigten Dampfes für verschiedene Körper und drückt man die zugehörigen Drucke und Temperaturen in oben festgestellten Einheiten aus, so fallen sämmtliche Curven zusammen, sie sind für alle Körper identisch. Das dem Körper eigenthümliche „das specifische“ wie dies Van der Waals bemerkt hat, ist hiemit weggefallen.[1]

Die auf diese Weise gezeichnete Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes gibt uns also das Bild vom Verhalten eines ideellen Körpers, dem man alles im Zusammenhange mit seiner chemischen Natur, mit seiner Zusammensetzung, mit seinem specifischen Gewicht befindliche entzogen hat.

Das dieser Abhandlung beigelegte Diagramm (Fig. 4) versinnlicht uns das Verhalten eines solchen ideellen Körpers. Als Einheit der Temperatur ist auf dem Diagramm die kritische Temperatur, als Einheit des Druckes der kritische Druck angenommen worden. Der Einfachheit wegen sind Temperatur- und Druckeinheit durch gleiche Strecken dargestellt. Dort wo sowohl die Ordinate wie die Abscisse gleich eins ist, liegt auf dem Diagramm der kritische Punkt. Die Curve links des kritischen Punktes ist die Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes.

Van der Waals wusste nichts von Thatsachen, aus welchen man das Vorhandensein der übereinstimmenden Zustände bei den Temperaturen und Drucken, die grösser sind als die kritischen nachweisen könnte. Deshalb hat er seine Betrachtungen nur auf den Fall beschränkt, bei welchem die Flüssigkeit durch eine scharf sichtbare Meniscusfläche von dem gesättigten Dampfe getrennt ist.[2] Wir können aber diese Beschränkung fallen lassen

---

[1] Van der Waals, a. a. O. p. 127.

[2] Van der Waals'schen Sätze lauten: „Ist für verschiedene Körper die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen Temperatur, so ist auch der Druck des gesättigten Dampfes für dieselben ein gleich grosser Theil des kritischen Druckes.“ „Ist bei verschiedenen Körpern die absolute Temperatur derselbe Theil der kritischen absoluten Temperatur, so ist auch das Volumen, sowohl des gesättigten Dampfes, wie das der Flüssig-

und den Nachweis des Vorhandenseins dieser Zustände auch in dem Falle, wo die Substanz in zwei, durch eine sichtbare Meniscusfläche von einander getrennte Theile nicht zerfällt, liefern.

Zu diesem Zwecke wird es genügen, bei verschiedenen Gasen die Drucke zu vergleichen, bei welchen nach Amagat, bei den von ihm bezeichneten Temperaturen die Minima des Productes vp liegen. Wir müssen nur vorher diese Drucke in Multiplen der kritischen Drucke und die zugehörigen Temperaturen in Multiplen der kritischen Temperaturen der in Betracht gezogenen Gase ausdrücken.

Amagat's Versuche sind, wie bereits erwähnt, zwischen 16 und 100° C. angestellt worden und beziehen sich auf Kohlensäure, Äthylen, Sumpfgas, Sauerstoff, Kohlenoxyd, atmosphärische Luft und Stickstoff. Da kritische Temperaturen von Kohlensäure und Äthylen unweit von einander entfernt sind, so ist es von grosser Wichtigkeit, dass Amagat für diese Gase sehr zahlreiche Messungen gemacht hat.

Die Zahlen für die Kohlensäure sind bereits oben (Seite 1367) angeführt worden. Bei dem Äthylen liegt das Minimum

bei d. Temperatur von .	16·3	20·3	30·1	40	50	60	70	79·9	89·9	100° C.
bei d. Drucke von	72·4	79	92·1	105·2	115·7	125	131·5	138·1	151·3	157·9 Atm.

Dividirt man bei der Kohlensäure die absoluten Temperauren durch 273 + 30·92 und Drucke durch 77,[1] dagegen beim Äthylen die absoluten Temperaturen durch 273 + 10·1 und Drucke durch 51,[2] so bekommt man folgende Tabelle:

keit, ein gleich grosser Theil des kritischen Volumens." A. a. O. p. 128. Diese Sätze bilden nur den speciellen Fall der im Text gegebenen Darstellung."

[1] Die Zahl 77 Atmosphären wird von Dewar (Phil. Mag. (5) Vol. 18, S. 214, 1884), als die richtige angenommen. Dieselbe Zahl leitet auch Plank (Wied Ann. 13, S. 542. 1881), als die richtigste aus seiner Zustandsgleichung ab.

[2] Die Zahlen nach der Bestimmung von Dewar, a. a. O. S. 214.

Kohlensäure		Äthylen	
Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
1	1	1	1
1·0138	1·1961	—	—
—	—	1·0219	1·4196
1·0305	1·3662	—	—
—	—	1·0360	1·5490
1·0628	1·6740	—	—
—	—	1·0706	1·8059
1·0957	1·9649	—	—
—	—	1·1060	2·0627
1·1286	2·2208	—	—
—	—	1·1409	2·2686
1·1615	2·3922	—	—
—	—	1·1763	2·4510
1·1950	2·5623	—	—
—	—	1·2116	2·5784
1·2273	2·7337	—	—
—	—	1·2466	2·7078
—	—	1·2818	2·9667
—	—	1·3176	3·0961

Ein Blick auf diese Tabelle genügt, um zu erkennen, dass beide Gase dieselbe Curve der kleinsten Producte von vp geben, so dass man aus den Versuchen über die Kohlensäure die Lage der Minima der Producte vp beim Äthylen berechnen kann, sobald nur die kritische Temperatur und der kritische Druck des

Äthylens bekannt sind. Hiermit ist der Beweis dafür erbracht worden, dass man von den übereinstimmenden Zuständen bei den Körpern auch dann sprechen kann, wenn der Körper in seiner ganzen Masse homogen ist und in zwei in Bezug auf physikalische und optische Dichtigkeit verschiedene Theile nicht zerfällt.

Hiermit sind also zwei Gase im übereinstimmenden Zustande, sobald ihre Temperaturen und Drucke, unter welchen sie stehen, gleich grosse Multipla ihrer kritischen Temperaturen und kritischen Drucke bilden.

Die Curve der kleinsten Producte vp, die mit Hilfe der in der soeben angeführten Tabelle enthaltenen Zahlen gezeichnet ist, kommt auf dem Diagramm zwischen die Temperaturen 1 und 1·3176. Die Versuche Amagat's mit dem Äthylen gehen über diese Grenze nicht hinaus.

Wir können diese Curve weiter über die Temperatur 1.3176 ausdehnen, indem wir die Amagat'schen Versuche mit dem Sumpfgas in Betracht ziehen. Aus diesen Versuchen lässt sich folgern, dass das Minimum liegt:

bei der Temp. von	14·7	29·5	40·6	79·8	100·1° C.
bei dem Drucke von	165·7	163·1	153·9	144·7	131·5 Atmosphären.[1]

Dividirt man die absoluten Temperaturen durch die absolute kritische Temperatur des Sumpfgases, also durch 191·2 und Drucke durch den kritischen Druck, also durch 54·9, so erhält man folgende Punkte der Curve für die Temperaturen zwischen 1·504 und 1·951, nämlich:

Temperatur ..	1·504	1·582	1·640	1·793	1·951
Druck	3·019	2·972	2·804	2·636	2·396.

Die Drucke, nachdem sie den Werth 3 erreicht haben, beginnen mit der wachsenden Temperatur abzunehmen, eine Thatsache, welche Amagat nicht entgangen war.[2]

Weitere Punkte der Curve erhalten wir aus den Versuchen mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft. Für diese Gase hat Amagat nur je eine Bestimmung mitgetheilt, und zwar für eine Temperatur zwischen 18 und 22° C., also setzen wir für

---

[1] Alle hier mitgetheilten Zahlen sind aus den von Amagat publicirten Tabellen graphisch abgeleitet worden.

[2] Amagat, Ann. de Chimie. Vol. 22, p. 374. 1881.

20° C. Das Minimum des Productes vp liegt dann beim Sauerstoff bei 131·5, beim Kohlenoxyd bei 65.8 und bei der Luft bei 85·5 Atmosphären.[1] Berücksichtigt man, dass die kritische Temperatur dieser Gase etwa —118° C., —140·6° C. und —141° C. und die kritischen Drucke etwa 50, 35 und 39·5 Atmosphären betragen, so bekommt man folgende drei Punkte der Curve:

Temperatur ...	1·8903	2·2129	2·2232
Druck	2·630	1·880	2·1645.

Bei diesen Punkten auf dem Diagramm ist jedesmal der Name des Gases, welchem der betreffende Punkt angehört, angegeben.

Die letzten drei Punkte liefern Versuche mit Stickstoff. Amagat fand bei 17·7° C. das Minimum $v\,(p)$ bei 65·79 Atm. und bei 30·1° C. bei 57·89 Atm. Bei der dritten untersuchten Temperatur von 50·4° C. zeigte sich das Minimum beim Drucke von weniger als 30 m Quecksilber (39·47 Atm.), von welchem Amagat das Verhalten dieses Gases untersucht hatte. Berücksichtigt man, dass die kritische Temperatur des Stickstoffes etwa — 146° C. und der kritische Druck etwa 33 Atmosphären betragen, so bekommt man:

Temperatur .	2·289	2·386	2·546
Druck	1·993	1·754	kleiner als 1·196.

Ein Blick auf das Diagramm zeigt, dass alle diese Punkte — obwohl sie von so verschiedenen Körpern entnommen worden sind — den Verlauf der Curve der kleinsten Producte vp zwischen den Temperaturen 1 und 2·546 mit hinreichender Sicherheit feststellen.[2]

Wir sehen bei dieser Curve, dass der Druck bis zur Temperatur von etwa 1·4, d. h. bis zur Temperatur, welche

---

[1] Amagat, Ann. de Chimie. Vol. 19, p. 381. 1880.

[2] [Ich habe in das Diagramm (Fig. 4) noch zwei Punkte eingetragen, nämlich den dritten Punkt für Stickstoff, aus den Versuchen Amagat's und den Punkt für Wasserstoff, aus den im §. 6 mitgetheilten Versuchen des Verfassers dieser Untersuchung. In Folge dessen scheint es, dass die Curve sich mehr der durch die punktirte Linie angedeuteten Richtung nähert. Z.]

fast anderthalbmal so gross ist, wie die absolute kritische Temperatur des betreffenden Körpers, steigt, und etwa dreimal so hohen Werth erreicht, wie der des kritischen Druckes. Dann beginnt er zu sinken; bei der Temperatur, welche 2·546 mal grösser ist, als die absolute kritische Temperatur, nähert er sich dem kritischen Druck und bei einer höheren Temperatur kommt er — soweit man aus dem Verlaufe der Curve schliessen kann — unter den kritischen Druck.

Wir wollen jetzt, an der Hand dieser Curve, die zusammen mit der Curve des gesättigten Dampfes die Hauptcurve des Diagramms bildet, das Verhalten des Wasserstoffes untersuchen.

Wir sahen oben, dass seine kritische Temperatur etwa 32·6 absolute Grade und der kritische Druck etwa 13·3 Atmosphären beträgt. Die Curve der Minima des Productes $v\,p$ muss also beim Wasserstoff etwa bis zur Temperatur $1{\cdot}4 \times 32{\cdot}6 = 45{\cdot}64$ oder $-227{\cdot}36°$ C. steigen und den Druck von etwa $3{\cdot}1 \times 13{\cdot}3 = 41{\cdot}23$ Atmosphären erreichen. Bei den höheren Temperaturen muss die Curve sinken und bei der Temperatur von etwa $2{\cdot}546 \times 32{\cdot}6 = 82{\cdot}99$ oder $-190{\cdot}01°$ C. muss der Druck kleiner als $1{\cdot}196 \times 13{\cdot}3 = 15{\cdot}9$ Atmosphären sein. Die Versuche ergeben — wie im §. 6 gezeigt wurde — dass das Minimum $v\,p$ bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes, also bei $-182{\cdot}446°$ C. in der Nähe von 14 Atmosphären liegt.

Die mit Hilfe der übereinstimmenden Zustände abgeleitete Hauptcurve des Diagramms erklärt bis dahin vollständig das Verhalten des Wasserstoffes.

Wäre es möglich die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes bei der Siedetemperatur des Stickstoffes zu untersuchen, so würde man für das Minimum von $v\,p$ einen höheren Druck, als bei der Siedetemperatur des Sauerstoffes finden. Er würde etwa 22·6 Atmosphären betragen.[1]

Der weitere Verlauf der Curve ist unbekannt; um ihn festzustellen, wird man das Verhalten des Stickstoffes bei niedrigeren Drucken, als 30 *m* Quecksilber ermitteln müssen.

---

[1] Setzt man die Siedetemperatur des Stickstoffs gleich $-195{\cdot}3°$ C., also 77·7 absolute Grade, so entspricht der Temperatur $\frac{77{\cdot}7}{32{\cdot}6} = 2.383$ der Druck $1{\cdot}7 \times 13{\cdot}3 = 22{\cdot}6$ Atmosphären.

Das Verhalten des Wasserstoffes bei der Siedetemperatur des Äthylens, d. h. bei — 103·55° C. zeigt, dass diese Curve noch weiter sinken muss, und dass bei der Temperatur $\frac{169 \cdot 45}{32 \cdot 6} = 5 \cdot 198$ der Druck kleiner als $\frac{1}{13 \cdot 3}$ des kritischen Druckes sein muss.

[Hier ist das Manuscript zu Ende; man findet aber daneben noch die Titelblätter von zwei Abschnitten: X. „Die Beziehung zwischen dem kritischen Druck und kritischer Temperatur“ und XI. „Die Stellung des Wasserstoffes zwischen den Gasen“. Zu dem X. Abschnitte liegt eine Reihe kritischer Temperaturen und Drucke für 35 verschiedene Körper von verschiedenen Forschern bestimmt, vorbereitet — sonst kein einziger Satz, der die Anwendung des Materiales deuten könnte.

Im XI. Abschnitte sieht man einige lose verzeichneten Gedanken, die leider nicht erlauben, sich einen Begriff von dem Ideengange des Verfassers zu verschaffen.

Es bleibt die Erwähnung (Seite 1355) von der Bestimmung der Siedetemperatur des Sauerstoffes zu erklären. Die Bestimmungen wurden mittelst Wasserstoffthermometern im Herbste 1887 ausgeführt. Man hat dazu zehn Instrumente von verschiedenen Dimensionen verwendet. Die Thermometergefässe fassten 10·66 bis 4·23 *g* Quecksilber und das Verhältniss dieses Volumens zu dem Volumen der Capillare variirte zwischen 0·00651 und 0·02370. Es wurden 66 Bestimmungen ausgeführt und die angeführte Zahl ist das Resultat derselben.

Gleichzeitig wurden Versuche angestellt, um die Siedetemperatur unter dem atmosphärischen Druck mittelst Wasserstoffthermometer und die kritische Temperatur des Stickstoffes mittelst Thermoelement mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. 45 von diesen Bestimmungen schwanken in den Grenzen — 195·85 und — 194·17° C., und nur drei gehen über diese Grenzen, indem sie die Zahlen — 196·16; — 193·73 und — 193·23° C. liefern. Der Barometerstand veränderte sich zu der Zeit ziemlich stark. Bei dem niedrigsten Stande 73·24 *cm* betrug der Mittelwerth von elf Bestimmungen — die alle in den Grenzen — 195·09 nnd — 195·85° C. enthalten sind —

— 195·26° C; bei dem höchsten Barometerstande 74·35, betrug der Mittelwerth von 15 Bestimmungen — die zwischen — 194·17 und — 194·95° C. schwanken — — 194·52° C.

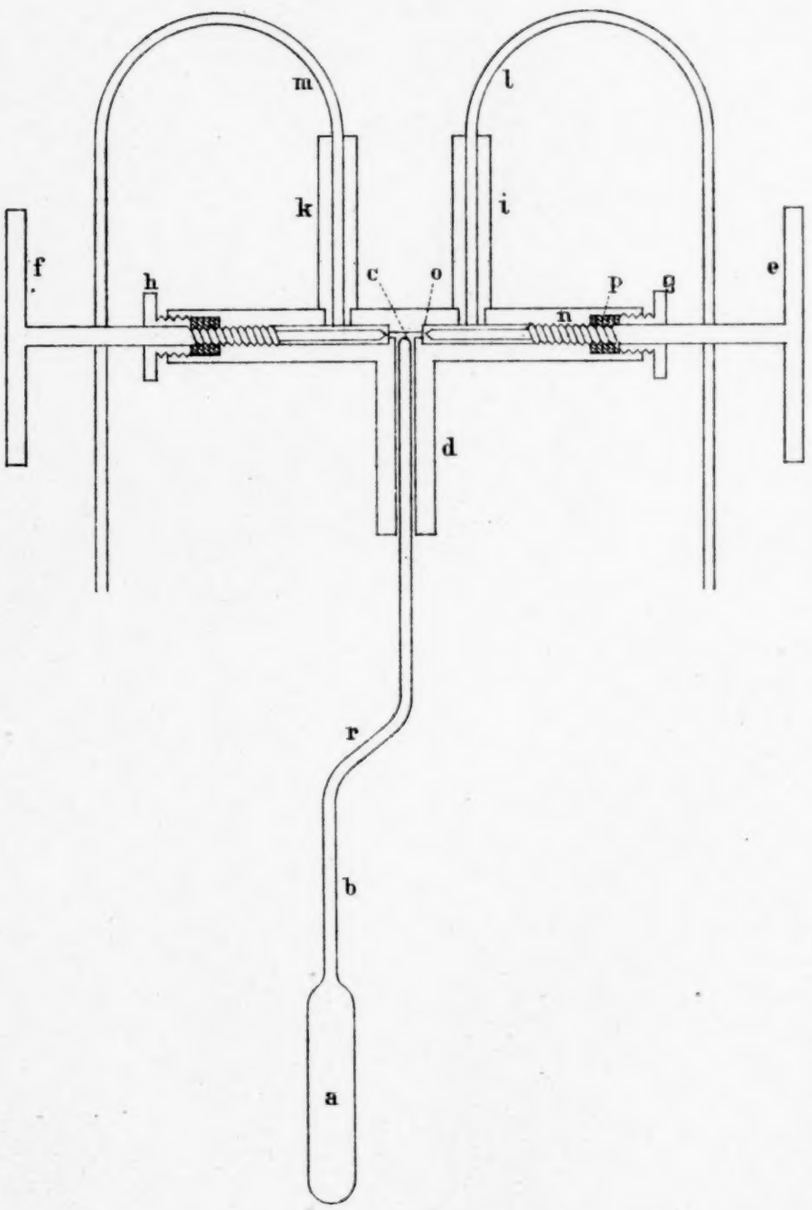
Für die kritische Temperatur des Stickstoffes wurden bis zwanzig Beobachtungen gemacht, die sich aber derzeit mit aller Genauigkeit nicht berechnen lassen, da die Calibrirung des dazu verwendeten thermoelektrischen Elementes noch nicht vollendet wurde. Die Schwankungen einzelner Bestimmungen sind nicht allzu gross, der grösste Unterschied beträgt etwa 2·7° C. Der angenäherte Mittelwerth für die kritische Temperatur des Stickstoffes, der sich aus diesen Bestimmungen ergibt, ist etwa — 146·5° C.

Endlich halte ich es für angemessen, wenigstens in einigen Worten die Versuche mit dem Wasserstoffe zu skizziren, die am 3. März 1888 begonnen wurden, und deren letzter am 24. März, also ein Tag vor der tödtlichen Verletzung des Verfassers dieser Arbeit stattgefunden hat.

Diese Versuche hatten — insofern ich urtheilen kann — den Zweck, die experimentellen Bedingungen zu ermitteln, bei welchen man durch plötzliche Expansion des möglichst abgekühlten und zusammengedrückten Wasserstoffes, die Abkühlung desselben unter die kritische Temperatur bringen, und infolge dessen ihn, wenn auch auf kurze Zeit, im statisch flüssigen Zustande erhalten könnte, was im Angesicht des niedrigen kritischen Druckes dieses Gases nicht unwahrscheinlich schien.

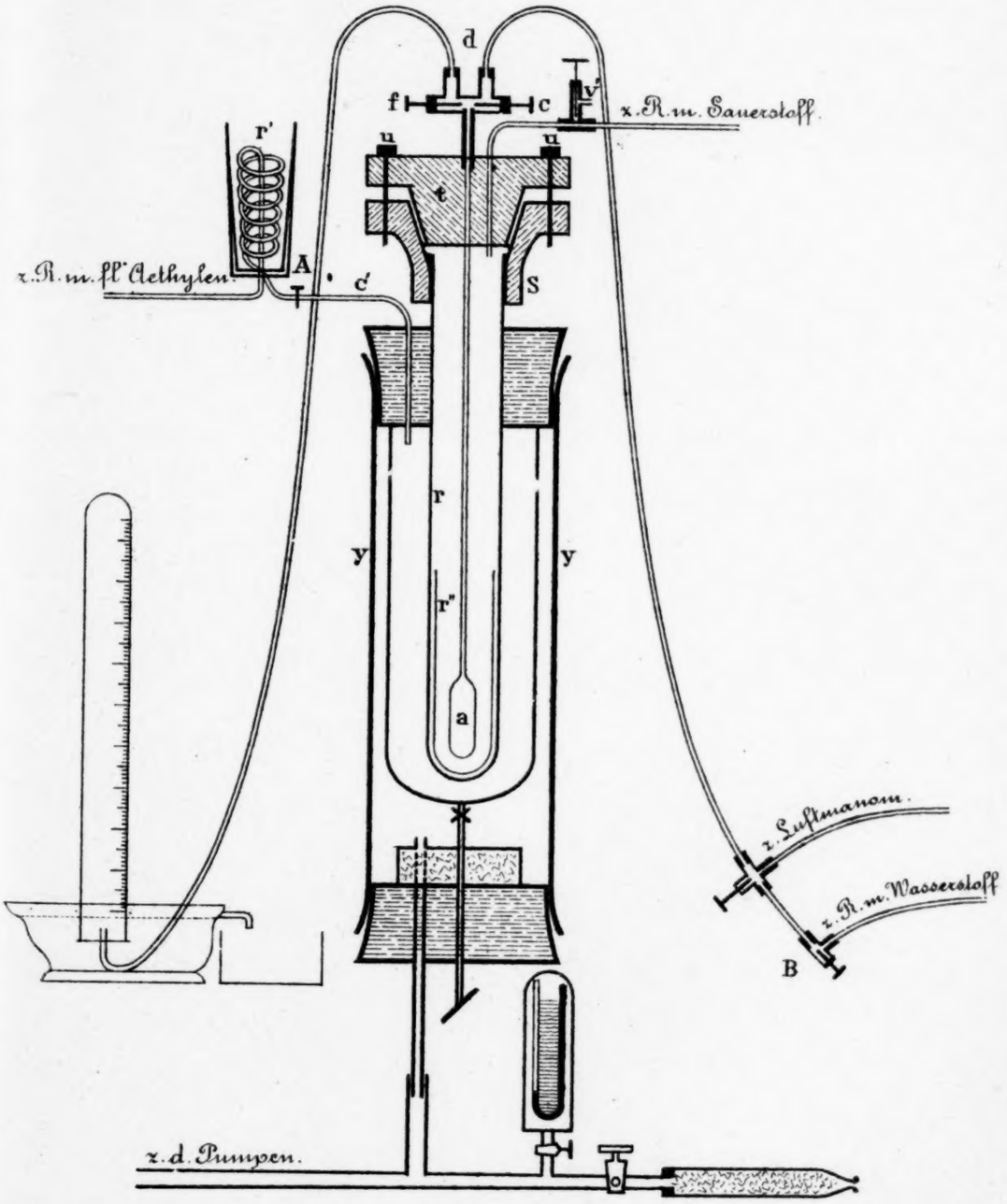
Der zu diesen Versuchen verwendete Apparat war dem in Fig. 2 abgebildeten ähnlich. Das Glasgefäss *a* wurde durch eine dickwandige Capillare ersetzt, die im inneren Durchmesser über 1 *mm* hatte. Unten zugeschmolzen, fasste sie ein ganz kleines, sehr dünnwandiges Gläschen, welches dem Reagenzglas „*r*“ des Apparates, Fig. 2, entsprach. Den Boden dieses Gläschens berührte fast die Löthstelle eines Kupfer-Neusilber-Thermoelementes, das zur Bestimmung der Temperatur des Gases diente. Die beiden Dräthe, nicht mehr als 0·04 *mm* dick, waren mit Seide umsponnen und mit einer feinen Schicht von Schellak überzogen. Das obere Ende der Capillare war nicht verengt und das Messingstück *d* ersetzte eine Kupferröhre, die zum Wasserstoffreservoir führte. Etwa in der Mitte ihrer Länge

Fig. 1.



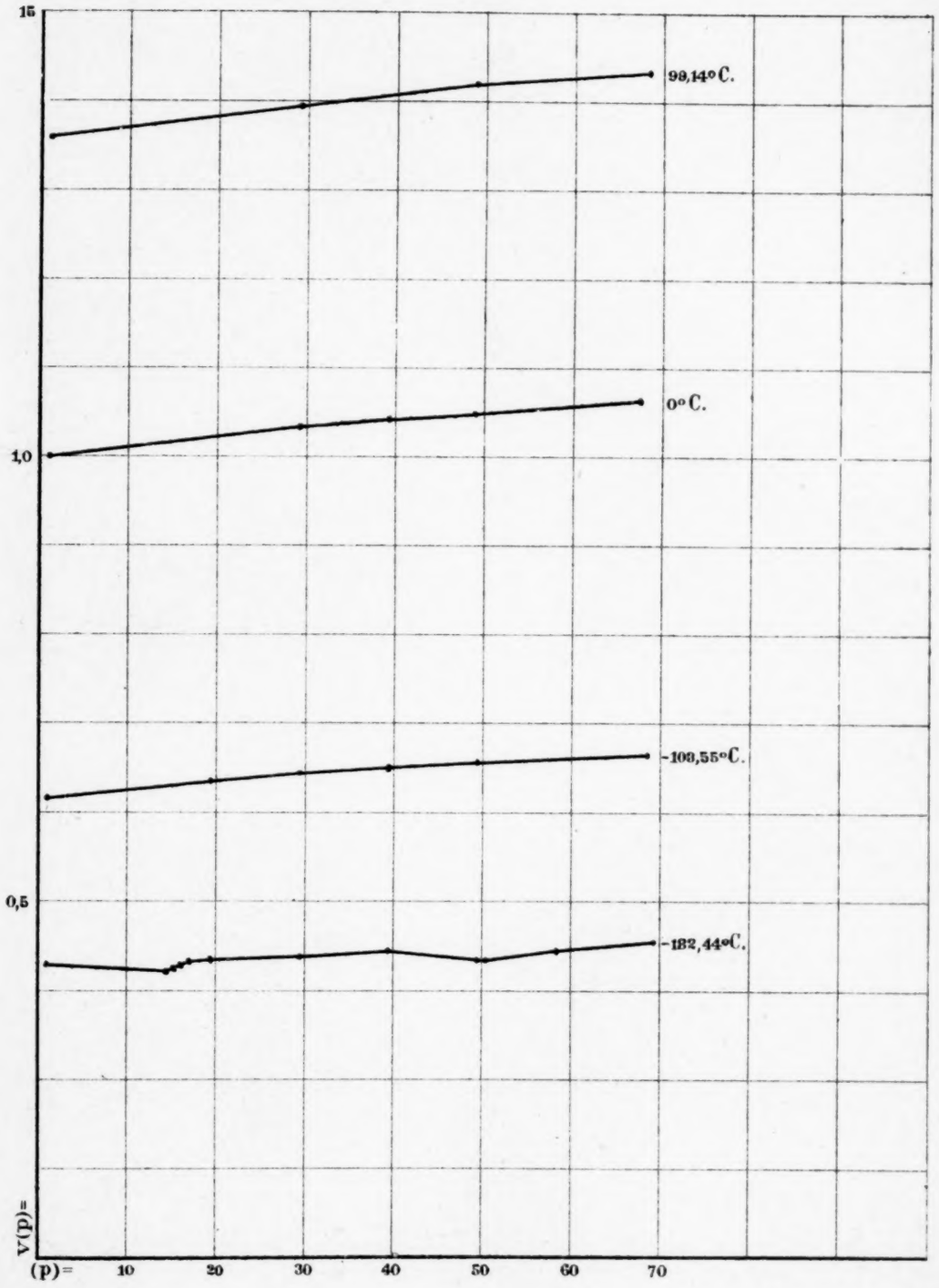
Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.

Fig. 2.



Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.

Fig. 3.



Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.

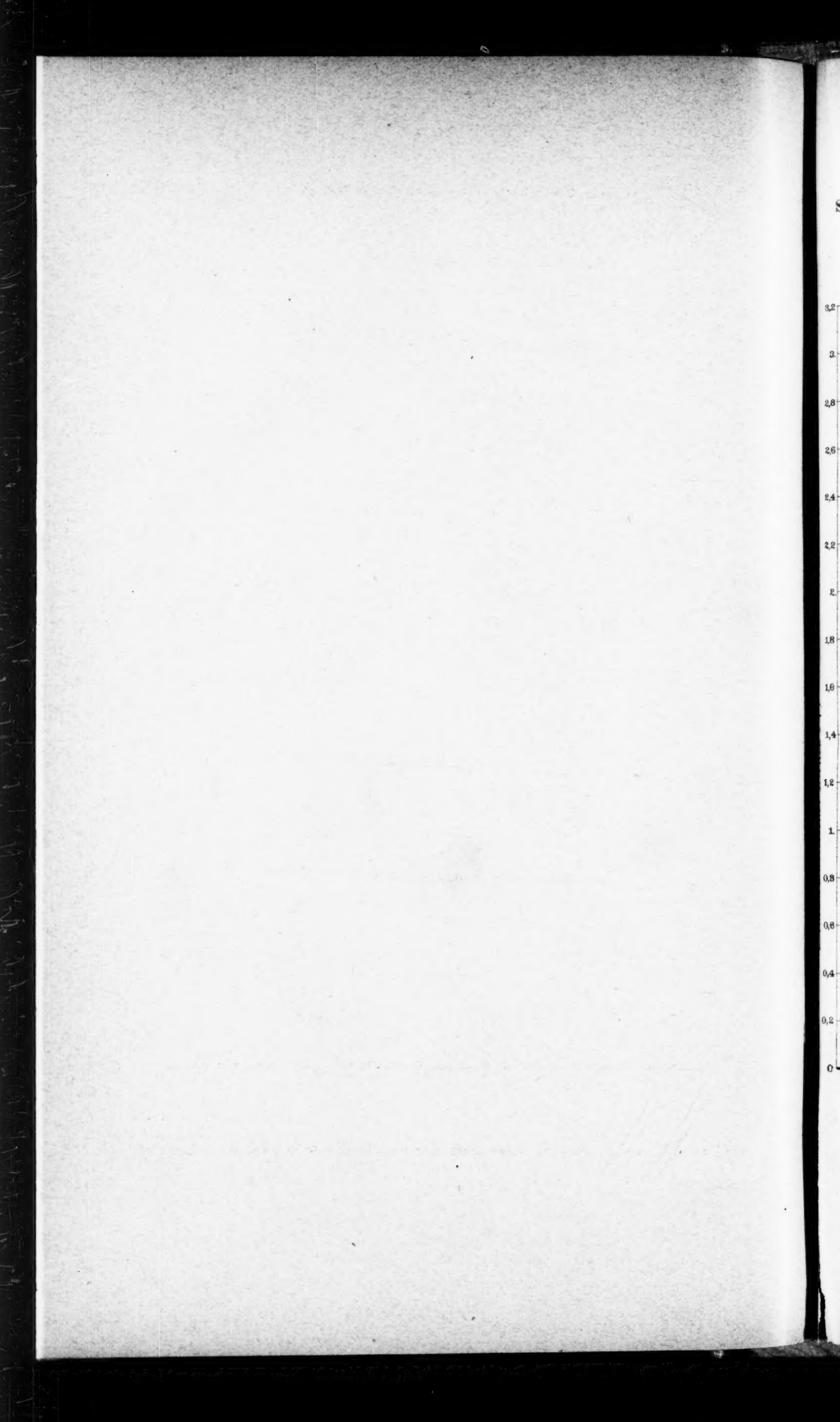
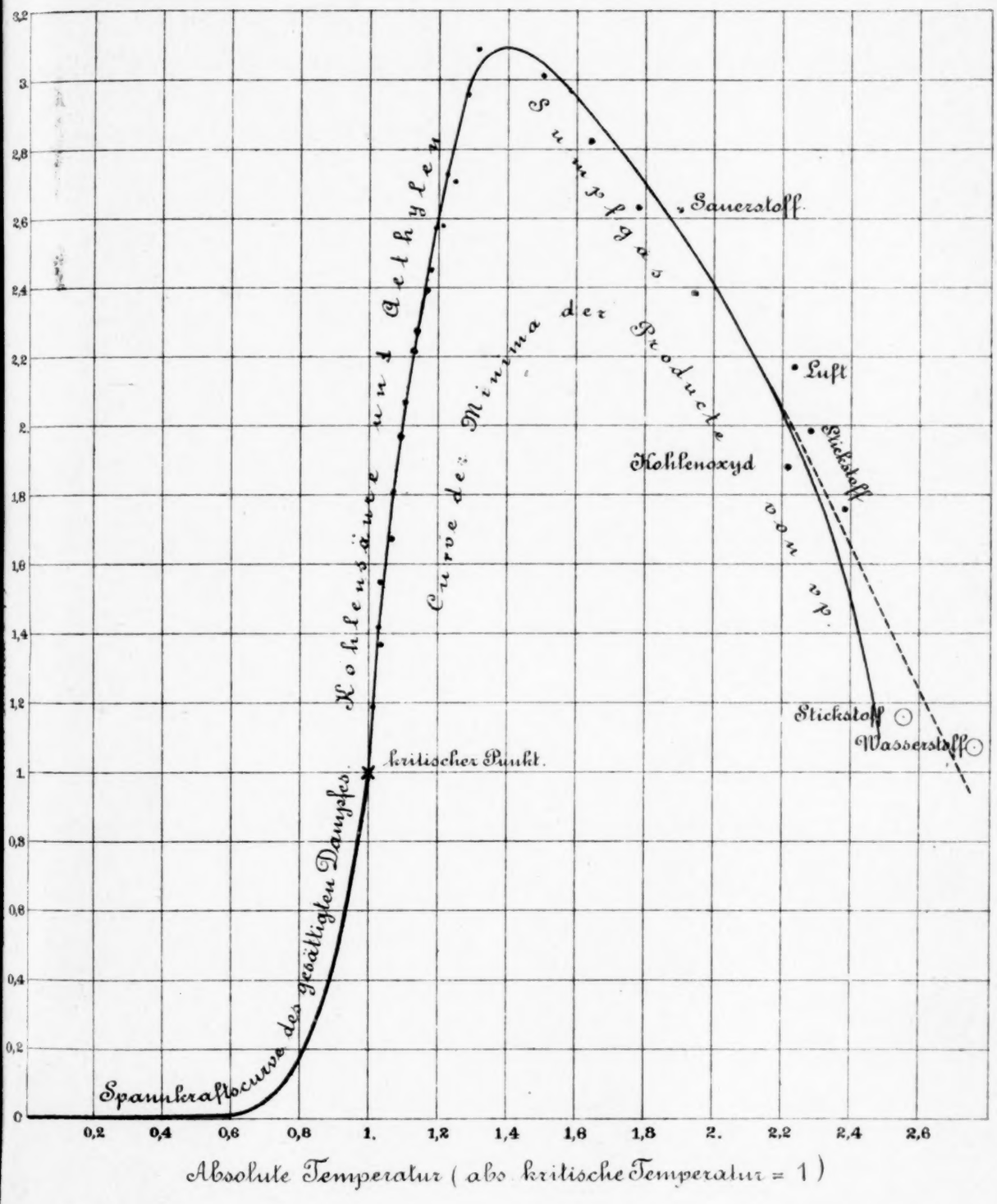

3,2
3
2,8
2,6
2,4
2,2
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0

Fig. 4.



Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.

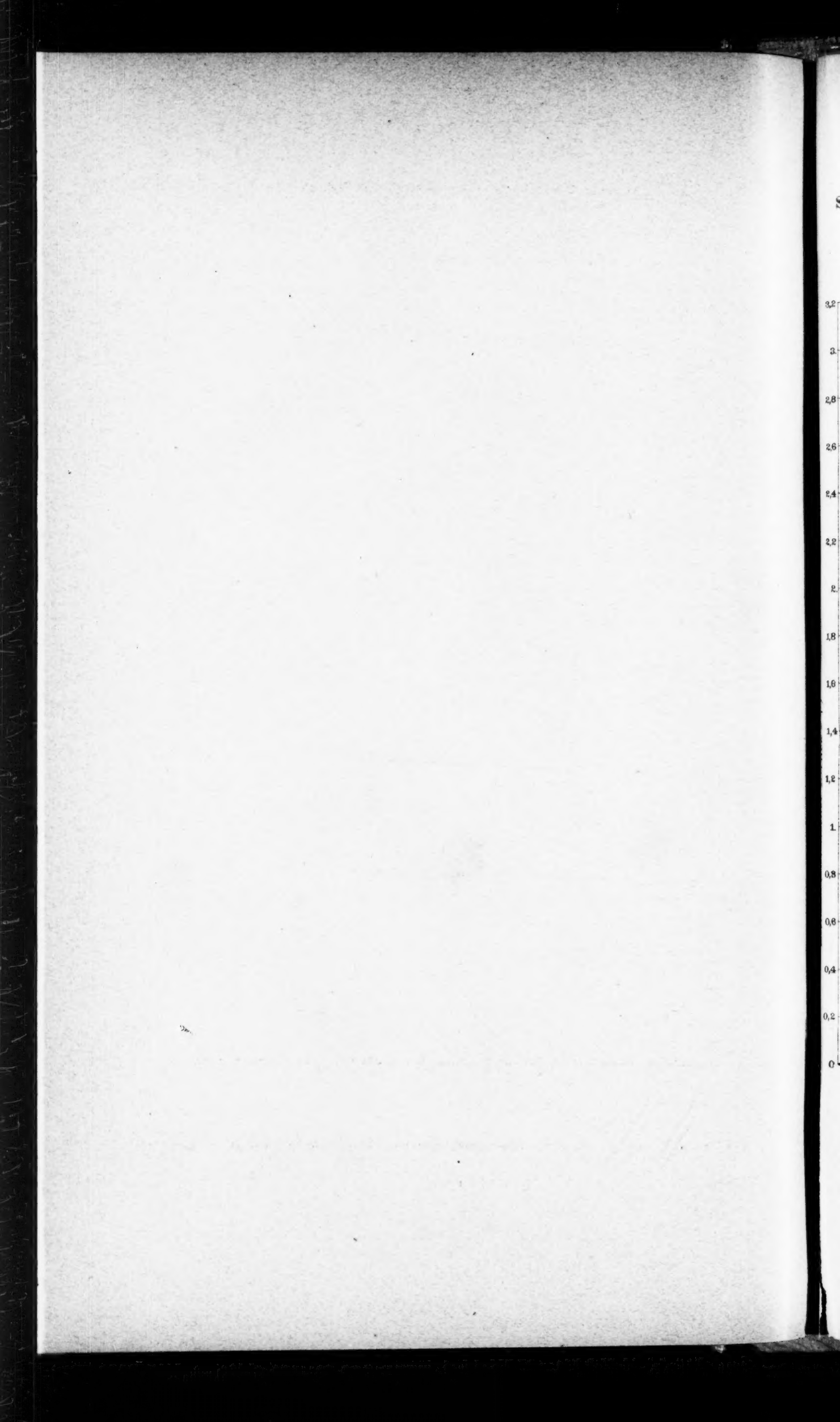
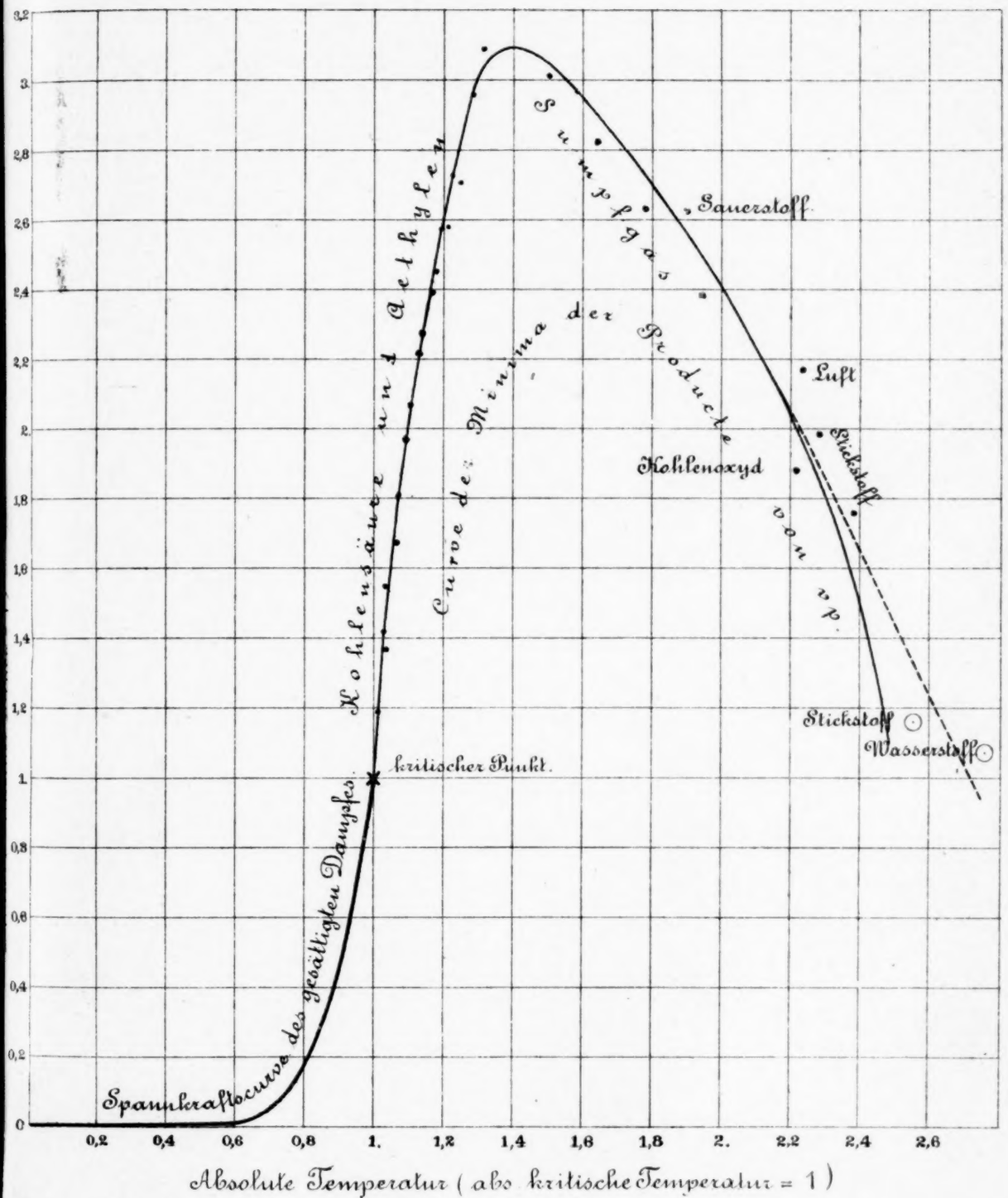

3,2
3
2,8
2,6
2,4
2,2
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0

Fig. 4.



Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.

hatte sie eine ziemlich weite Seitenöffnung, die mit einem Schraubenhahn von hohen Schraubengängen verschliessbar, sich plötzlich aufmachen liess. Die Verbindung der Öffnung r' mit einer der Bianchischen Pumpen erlaubte das in r verflüssigte Gas unter vermindertem Drucke abzudampfen. Als Kältemittel wurde Stickstoff oder atmosphärische Luft gebraucht. Die Haltbarkeit des Apparates erlaubte nicht grössere Drucke zu gebrauchen als 150 Atmosphären.

Mit Hilfe der Abdampfung des flüssigen Stickstoffes unter dem Drucke von etwa 10 *mm* Qnecksilber gelangte man bis etwa — 213 8° C. und der in dieser Temperatur bis zum Drucke von 110 Atmosphären zusammengepresste Wasserstoff kühlte sich während plötzlicher Expansion bis etwa —223° C. ab. Das Verhältniss der experimentell bestimmten Abkühlung zu der theoretisch, bei der Annahme einer adiabatischen Ausdehnung berechneten, war immer klein, aber so ziemlich constant.

Die Hoffnung bessere Resultate zu erzielen, beruhte einerseits auf dem Gebrauche weit höherer Drucke, anderseits auf der Vergrösserung des Durchmessers der Capillare.

Der entsprechende Apparat war eben bestellt. Z.]

Krakau, Physikalisches Institut d. k. k. Universität, October 1888.

Über einige Derivate der Resorcindisulfosäure

von

Ferdinand Ulzer.

Aus dem Laboratorium f. allg. u. anal. Chemie an der k. k. technische Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1888.)

Heinrich Fischer hat im Jahre 1881 eine Mittheilung über resorcinsulfosaure Salze veröffentlicht,[1] in welcher er neben anderen Mittheilungen auch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf resorcindisulfosaures Kali beschreibt. Er erhielt hiebei ein stickstoffhältiges Reactionsproduct, konnte jedoch aus der Analyse desselben zu keiner definitiven Ansicht über dessen Formel gelangen. Nach den Eigenschaften dieser Verbindung schien es mir keinem Zweifel zu unterliegen, dass dieselbe ein Salz der Nitrosoresorcindisulfosäure sei. Die Nitrososulfosäuren von Phenolen verdienen aber insoferne eine besondere Beachtung, als sie die Ausgangspunkte zur Herstellung eigenthümlicher Farbstoffe bilden, von denen das Naphtolgrün, das Eisennatronsalz der Nitroso-β-naphtolsulfosäure ausgedehnte technische Verwendung findet.

Die Vorschrift, welche Fischer zur Bereitung seiner stickstoffhältigen Verbindung gegeben hat, in welcher sich ein Druckfehler eingeschlichen haben dürfte, da die vorgeschriebene Menge von Kaliumnitrit nicht hinreicht, um auch nur den zehnten Theil des verwendeten resorcindisulfosauren Kali's in die Nitrosoverbindung zu verwandeln, habe ich entsprechend abgeändert und bei Einhaltung der folgenden Verhältnisse gute Ausbeuten erhalten: Eine Lösung von 100*g* resorcindisulfosaurem Kali in

[1] Monatshefte f. Chemie, II. Bd. 1881. S. 331.

etwa 400cm^3 Wasser wurde mit 15cm^3 Eisessig angesäuert und dazu unter beständigem Umrühren eine Lösung von 20 g Kaliumnitrit in etwa 50cm^3 Wasser getröpfelt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelviolett, und wurde durch einige Stunden in mässiger Wärme stehen gelassen und hierauf in Eiswasser gekühlt, wobei sich violette Krystalle abschieden, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als nitrosoresorcindisulfosaures Kali erwiesen. Die eingedampften Mutterlaugen lieferten eine weitere Partie dieses Salzes. Die Analyse der im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen, welche von denen Fischer's nicht unerheblich abweichen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(SO_3K)_2(OH)(OK)NO$
Kalium	28·62%	28·38%
Schwefel	15·20 „	15·49 „
Stickstoff	3·81 „	3·39 „
Kohlentsoff	17·32 „	17·42 „
Wassertoff	0·70 „	0·48 „
Sauerstoff	34·35 „	33·84 „

Die Eigenschaften dieses Salzes fand ich mit Fischer's Angaben übereinstimmend; es ist in heissem Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, verpufft beim Erhitzen und gibt mit den meisten schweren Metallsalzen Niederschläge.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Der Nachweis, dass das violette Salz wirklich eine Nitrosoverbindung sei, liess sich durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erbringen, da Edmund Ehrlich[1] gezeigt hat, dass sich Mononitrosoresorcin in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd leicht zu Nitroresorcin oxydiren lässt. In gleicher Weise ist die Nitrosoresorcindisulfosäure in Nitroresorcindisulfosäure überführbar. 50 g nitrosoresorcindisulfosaures Kali wurden in einem Liter Wasser gelöst, und nach Zusatz von 100 cm^3 zehnprocentiger Kalilauge mit einem Liter einer dreiprocentigen

[1] Monatshefte f. Chemie, Bd. VIII. S. 425.

Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Hierbei nahm die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe an. Nach Absättigung des freien Alkalis durch Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit concentrirt und schied beim Erkalten schön goldgelbe, säulenförmige Krystalle ab, deren Messung Herr Arthur Gehmacher vorzunehmen so freundlich war, wobei er sich Wollaston's Reflexionsgoniometers bediente. Die dabei gefundenen Resultate, welche sich auf die Winkel beziehen, welche die Prismenflächen, deren Anzahl sechs beträgt, mit einander einschliessen, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Flächensymbole	1. Messung	2. Messung	3. Messung
$a_1 : m_1$	65°35'	64°32'	64°32'
$m_1 : m_2$	64 23	64 23	64 25
$m_2 : a_2$	50 54	50 51	50 53
$a_2 : m_3$	65 1	64 17	64 25
$m_3 : m_4$	64 32	65 17	65 10
$m_4 : a_1$	50 35	50 40	50 35

Die Analyse ergab die für das normale nitroresorcindisulfosaure Kali erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(SO_3K)_2(OH)_2NO_2$
Kalium	20·29%	19·99%
Schwefel	16·61 „	16·36 „
Stickstoff	3·81 „	3·58 „
Kohlenstoff	18·26 „	18·40 „
Wasserstoff	0·95 „	0·77 „
Sauerstoff	40·08 „	40·90 „
	100·00%	100·00%

Die Ausbeute war nahezu die berechnete. Statt des Wasserstoffsuperoxydes kann auch eine zweiprocentige Lösung von Kaliumpermanganat verwendet werden. Die wässerige Lösung dieses Kaliumsalzes wird durch Eisenchloridlösung dunkelblutroth gefärbt. Erwärmt man das Salz vorsichtig mit rauchender

Salpetersäure, so löst es sich darin unter starker Gasentwicklung auf. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheiden sich feine nadelförmige Krystalle aus, welche bei 75·5° C. schmelzen und sich identisch mit Styphninsäure erwiesen.

Amidoresocindisulfosäure.

Kocht man nitroresorcindisulfosaures Kali mit Zinn und Salzsäure, so tritt bald Entfärbung der Lösung ein. Man entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und dampft im Wasserstoffstrome ein. Die concentrirte Lösung liefert beim Erkalten feine seidenförmige Nadeln von saurem amidoresorcindisulfosaurem Kali $C_6H(OH)_2(SO_3H)(SO_3K)NH_2$. Die Analyse dieses Productes ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(OH)_2(SO_3H)(SO_3K)NH_2$
Kalium	11·86%	12·10%
Schwefel	20·01 „	19·81 „
Stickstoff	4·57 „	4·33 „
Kohlenstoff	22·01 „	22·28 „
Wasserstoff	2·08 „	1·86 „
Sauerstoff	39·47 „	39·62 „

Die Ausbeute beträgt 80 Procent der berechneten. In der Lösung des Salzes liefern weder Barium-, noch Eisen- und Kupfersalzlösungen Niederschläge. Die freie Amidoresorcindisulfosäure lässt sich durch andauerndes Kochen der concentrirten Lösung ihres Kaliumsalzes mit einem Überschusse von Schwefelsäure gewinnen. Sie fällt beim Erkalten mit einem Gehalte von 3 Molekülen Krystallwasser aus, welches durch Trocknen über concentrirter Schwefelsäure nicht zu entfernen ist. Sie kann durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden, und zersetzt sich bei 240° ohne vorher zu schmelzen. Von der Amidoresorcinsulfosäure[1] unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit in Wasser

[1] Siehe Hazura in d. Monatsheften 1883, S. 610.

und durch die Krystallform. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(SO_3H)_2(OH)_2NH_2\,3aq$
Schwefel	19·12%	18·88%
Stickstoff	4·40 „	4·13 „
Kohlenstoff	20·96 „	21·24 „
Wasserstoff	4·01 „	3·83 „
Sauerstoff	51·51 „	51·92 „
	100·00%	100·00%

Wird eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von amidoresorcindisulfosaurem Kali mit einer äquivalenten Menge von Kaliumnitrit in wässeriger Lösung versetzt, so nimmt die Flüssigkeit erst eine grüne Färbung an, welche jedoch sehr rasch in eine grünlichgelbe übergeht. Concentrirt man, so färbt sich die Flüssigkeit orange, und scheidet beim Erkaltent gleichfarbige Krystalle aus, die nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Wasser folgende Zusammensetzung zeigen:

Kalium	21·20%
Schwefel	16·15 „
Stickstoff	7·40 „
Kohlenstoff	19·31 „
Wasserstoff	1·90 „
Sauerstoff	35·04 „

Die Beständigkeit dieser Verbindung gegen kochendes Ätzkali, mit welchem sie eine purpurrothe Lösung gibt, deutet darauf hin, dass keine Diazoverbindung vorliegt; der Körper dürfte daher eher zu den Azofarbstoffen zu zählen sein, denn die Bildung eines solchen erscheint unter den beschriebenen Bedingungen leicht verständlich. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Farbstoffes mit Wasserstoffsuperoxyd geht die erst purpurrothe Farbe in eine lichtgelbe über. Löst man den Farbstoff in Wasser, säuert mit Essigsäure an, kühlt in Eiswasser und setzt neuerdings Kaliumnitritlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün.

Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Basicität von Säuren

von

Fritz Fuchs.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth,
an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Die Bestimmung der Basicität mittelst des Silbersalzes ist in vielen Fällen, wie bei den Oxysäuren höchst unzuverlässig und in manchen, wie bei den Gallus- und Gerbsäuren ganz undurchführbar. Nachstehende Methode ermöglicht es mit circa $0 \cdot 05\,g$ Substanz in kurzer Zeit eine Bestimmung der Säuregruppe auszuführen und zwar auch in jenen Fällen, wo die Silbersalzmethode versagt.

Ich habe die leichte Zersetzlichkeit der Sulfhydrate durch Säuren zu einer Bestimmung der Basicität benützt.

Der Schwefelwasserstoff hat bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach saure Eigenschaften, selbst Kohlensäure vermag ihn aus seinen Alkalisalzen auszutreiben, und während die Alkalihydrosulfide eine stark alkalische Reaction zeigen, reagiren die entsprechenden Hydrocarbonate fast neutral. — Für die zu beschreibende Methode ist vor allem das chemische Verhalten der Alkalihydrosulfide von Wichtigkeit. Da dieses in manchen Punkten noch nicht über jeden Zweifel klargestellt war, so mussten erst in dieser Richtung Versuche unternommen werden.

Die Schwefelwasserstoffverbindung des Kaliums, das Kaliumhydrosulfid ist schon frühzeitig krystallisirt erhalten worden. Es bildet sich direct beim Erhitzen von Kalium im Schwefelwasser-

stoffstrome (Gay-Lussac und Thénard) und wurde auch beim Verdunsten einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kalilauge der Körper $KSH + H_2O$ dargestellt (Schöne).

Diese Körper lösen sich in Wasser ohne jedes Aufbrausen und Entwicklung von Schwefelwasserstoff; es ist somit die Existenz des Körpers KSH in wässeriger Lösung sichergestellt. Anders verhält es sich beim Natrium. Berzelius soll durch Verdunsten einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge zerfliessliche Krystalle von NaSH erhalten haben. Gueranger (Journ. chim. med. 15, 49) bestreitet dies und erhält nur Krystalle von Na_2S. — Nach den Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard (Gmelin-Kraut's Lehrbuch 1878) bildet sich beim Erhitzen von Natrium im Schwefelwasserstoffstrome nicht der Körper NaSH, sondern der Körper Na_3S_2H (Na_2SNaSH).

„Natrium im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt nimmt unter Feuerentwicklung den Schwefel aus so viel Maassen Schwefelwasserstoff auf, als das Natrium Wasserstoff mit Wasser entwickelt haben würde, ausserdem absorbirt es noch ein Drittel von diesem Volum unzersetztes Schwefelwasserstoffgas; die Verbindung entwickelt mit wässerigen Säuren vier Drittel soviel Schwefelwasserstoffgas, als das angewandte Natrium Wasserstoffgas entwickelt haben würde."

Es war nach diesen Untersuchungen der Zweifel gerechtfertigt, ob der Körper NaSH in der wässerigen Lösung bestehe. Wenn dies auch nach Analogie des Kaliums wahrscheinlich war, so wurde doch ein positiver Beweis hiefür bis jetzt nicht geliefert; es ist nämlich unmöglich, eine mit Schwefelwasserstoff übersättigte Natronlauge vom überschüssigen Schwefelwasserstoff zu befreien und dann eine directe Schwefelbestimmung zu machen. Alle, auch die gelindesten Mittel, welche zu diesem Zwecke angewandt werden, führen eine Zersetzung der Verbindung selbst herbei. — Schon Gernez (Compt. rend. 64, 606) hat gefunden, dass die Sulfhydrate der Alkalien unter dem Einfluss eines Stromes eines indifferenten Gases beständig Schwefelwasserstoff entwickeln. Da ein derartiger Gasstrom physikalisch ähnlich wie ein Vacuum wirkt, so war vorauszusehen, dass im Vacuum ähnliche Erscheinungen auftreten würden.

Die Versuche, welche ich im Verlaufe zweier Jahre angestellt, haben diese Voraussetzung vollständig bestätigt. — Die Sulfhydratlösungen zeigten nach längerem Stehen im Vacuum immer einen bedeutend geringeren Gehalt an Schwefelwasserstoff, als der Verbindung NaSH respective KSH entspricht; so z. B. wiesen Sulfhydratlösungen schon nach achtstündigem Stehen im Vacuum einen Verlust von mehr als einem Zehntel ihres Schwefelgehaltes auf.[1] Die Versuche wurden in dieser Richtung nicht weitergeführt, da es nur darauf ankam zu constatiren, dass sich in der That Lösungen der Hydrosulfide im Vacuum zersetzen. Alle diese Erscheinungen zwingen zu dem Schlusse, dass die Sulfhydrate der Alkalien zum mindesten in wässeriger Lösung nur in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff bestehen.

Will man daher Untersuchungen mit den Sulfhydraten in wässeriger Lösung anstellen, so muss vor allem die oben angeführte Bedingung erfüllt sein.

Die Versuche, welchs ich an einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natronlauge vorgenommen, wobei sich die Lösung in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff befand, haben ergeben: dass dieselbe mit Säuren genau so viel Schwefelwasserstoff entwickle, als der Formel NaSH entspricht, dass in wässeriger Lösung daher der Körper NaSH wirklich bestehe.

Als Versuchssubstanz wurde reine krystallisirte Benzoesäure verwendet.

0·0595 *g* Benzoesäure entwickelten bei einem Druck $B = 751 \cdot 1 mm$ und einer Temperatur $T = 18°$ C. an Schwefelwasserstoff:

	berechnet für NaSH
$V = 11 \cdot 9\ cm^3$	$V = 11 \cdot 9\ cm^3$;

0·0616 *g* Benzoesäure entwickelten bei einem Druck $B = 749 \cdot 2 mm$ und einer Temperatur $T = 25°$ C. an Schwefelwasserstoff:

[1] 5 cm^3 Natronlauge (1 $cm^3 = 0 \cdot 483\ cm^3$ Normalsäure) mit Schwefelwasserstoff übersättigt, verbrauchten nach circa achtstündigem Stehen im Vacuum 20 cm^3 Jodlösung, berechnet 22·5 cm^3, 1 cm^3 Jodlösung = 0·027303 *g* J.;

5 cm^3 derselben Lauge nach circa eintägigem Stehen verbrauchten 17·2 cm^3, berechet 22·5 cm^3.

[2] Da die Ablesung über Wasser geschah, so ist vom Druck *B* die der Temperatur *T* entsprechende Tension des Wasserdampfes abzuziehen.

	Berechnet für NaSH
$V = 12 \cdot 75\ cm^3$	$V = 13\ cm^3$.

Die Belege Nummer 1 bis 5 und Nummer 1 bis 20 der folgenden Abhandlung können, da die Analysen mit vollkommen reinen Substanzen ausgeführt wurden, ebenfalls als Beweis für obigen Satz gelten.

Es zeigte sich ferner, dass entgegen den Angaben Bechamp's (J. B. 1868, 858) die Verdünnung der Lösung keine Zersetzung der Alkalisulfhydrate herbeiführe.

In welcher Weise die Untersuchung ausgeführt wurde, wird aus Folgendem klar. — Nachdem, wie ich früher gezeigt, eine Sulfhydratlösung nur in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre besteht, kommt bei den Versuchen der Körper NaSH (KSH) + $+ x H_2S$ in Betracht, wobei unter der Grösse „$x H_2S$" die Menge des gelösten und des über der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoffes zu verstehen ist.

$$NaSH + x H_2S + C_6H_5COOH = C_6H_5COONa + x H_2S + H_2S.$$

Es entspricht somit einem Atome durch Kalium ersetzbaren Wasserstoffs ein Molekül Schwefelwasserstoff, das heisst einem Volum Wasserstoff zwei Volume Schwefelwasserstoff.

In obiger Gleichung befindet sich der Ausdruck „$x H_2S$" auf beiden Seiten der Gleichung; es ist also unnöthig, die absolute Grösse des Ausdrucks zu kennen; es wird nur erfordert, dass die Grösse „$x H_2S$" während der Dauer des Versuches eine constante sei, das heisst mit anderen Worten, dass 1. die Menge des gelösten, 2. das Volum des über der Lösung befindlichen Schwefelwasserstoffs constant bleibe. Diesen Anforderungen wird genügt, wenn während des Versuches 1. Druck und Temperatur constant sind, 2. die über der Flüssigkeit stehende Gasschichte dieselbe Zusammensetzung behält.

Der Bedingung 2 ist dadurch genügt, dass sich während des Versuches über der Flüssigkeit eine Schichte reinen Schwefelwasserstoffgases befindet; der Bedingung 1 durch die kurze Dauer des Versuches. Die eigentliche Analyse, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur an einem geschützten Orte vorgenommen wird, erfordert nur 1—5 Minuten Zeit.

Man kann also füglich Druck und Temperatur als constant annehmen.

Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird aufgefangen und entweder *a)* durch Titration mit Jod oder *b)* seinem Volum nach bestimmt. Wie ich vorgreifend erwähnen will, ist letztere Art der Bestimmung einfacher und daher in der grossen Mehrzahl von Fällen vorzuziehen.

Bereitung der Lösung.

Die Lauge, welche benützt wird, darf nicht concentrirt sein, (circa 1 Theil Kali- oder besser Natronlauge auf mindestens 10 Theile Wasser), da die meisten Alkalisalze in concentrirter Sulfhydratlösung schwerer löslich sind, und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Da es schwer ist eine kohlensäurefreie Lauge zu erhalten, versetzt man vorher mit Barytwasser, lässt in einem Kölbchen aufkochen, den gebildeten Niederschlag absetzen und giesst nun die klare Lösung in das Kölbchen ab, welches zum Versuche verwendet wird. Man lässt erkalten und leitet Schwefelwasserstoff im Überschusse ein.

Das Barythydrat, das sich in geringen Mengen in Lösung befindet, wird durch den Schwefelwasserstoff ebenfalls in Hydrosulfid verwandelt und übt daher auf die Analyse keinen Einfluss aus.

Titrimetrische Bestimmung.

Der Apparat (Taf. Fig. I), der zur Bestimmung verwendet wird, besteht aus einem Kölbchen *A* nach Art der Erlenmayer'schen aber aus dickwandigem Glase und einem Gasentwicklungsrohr *B*. Die Verbindung wird durch den Kautschukstopfen *C* hergestellt.

Der Kautschukstopfen *C* enthält eine doppelte Bohrung, die eine ist zur Aufnahme des Rohres *B* bestimmt, die andere zur Aufnahme des Röhrchens mit der zu bestimmenden Substanz und eines Glasstabes von gleichem Kaliber wie das Röhrchen.

Es ist aus zwei Gründen zweckmässig, die Dimensionen des Apparates möglichst klein zu wählen.

1. Lässt er sich leichter mit reinem Schwefelwasserstoffgase füllen;

2. wird der Fehler etwaiger Temperatur- und Druckschwankungen verringert.

Ausführung der Analyse.

Man bereitet nach obiger Vorschrift die Lösung des Sulfhydrats. Da sich die Lösung durch die Absorption von Schwefelwasserstoff erwärmt, so stellt man das Kölbchen während des Einleitens zweckmässig in eine Schale mit kaltem Wasser.

Wird von der Lauge kein Schwefelwasserstoff mehr absorbirt, so leitet man noch einige Minuten einen langsamen Strom Schwefelwasserstoffs durch.

Man wägt sodann die fein zerriebene getrocknete Substanz (circa 0·05 *g*) in dem Röhrchen ab und fügt es auf folgende Weise in den Kautschukstopfen *C*; in der engen Öffnung befindet sich das Gasentwicklungsrohr *B*, in die weitere schiebt man von oben den Glasstab bis zur Marke 1, die in Form eines Feilstriches an demselben angebracht ist; sodann schiebt man von unten das Röhrchen mit der Substanz so weit in die Öffnung, bis es den Glasstab berührt.

Man wirft in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure (circa $^1/_4$ *g*) und verschliesst mit dem Kautschukstopfen.

Der sich entwickelnde reine Schwefelwasserstoff verdrängt vollkommen die Luft. Ist die Gasentwicklung beendet, so legt man ein kleines Becherglas vor, welches mit concentrirter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbirt, so steigt sie im Entwicklungsrohr etwas empor; es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlaufe des Versuches von selbst corrigirt.

Man drückt jetzt den Glasstab bis zur 2. Marke hinab, das Röhrchen mit der Substanz fällt in die Sulfhydratlösung und entwickelt Schwefelwasserstoff. Da der ganze Apparat mit reinem Schwefelwasserstoffe gefüllt ist, so wird ebenso viel Schwefelwasserstoff durch das Gasentwicklungsrohr entweichen und von der Lauge absorbirt werden.

Ist die Entwicklung beendet, so senkt man langsam das Becherglas mit der Lauge, um das Gas wieder unter den ursprünglichen Druck zu stellen.

Man spült die Lauge in einen geräumigen Kolben, spült auch das Gasentwicklungsrohr durch. (Da das Gasentwicklungsrohr einen fast capillaren Querschnitt hat, so ist die Menge des darin befindlichen Schwefelwasserstoffes nicht von Belang.)

Man verdünnt mit Wasser (circa auf $^1/_2$ *l*) neutralisirt mit Essigsäure, setzt etwas Stärkelösung zu und titrit mit Jodlösung. Es entspricht: $1\,H = 1\,H_2S = 2\,J$.

Man braucht das Gewicht des verbrauchten Jods nur durch das doppelte Atomgewicht desselben zu dividiren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten.

Der Fehler, der durch das Hinabdrücken des Glasstabes entsteht, lässt sich ein für alle Mal leicht bestimmen, wenn man einen Versuch ohne Substanz ausführt, er ist so gering, dass er meistens vernachlässigt werden kann.

0·0522 *g* Benzoesäure verbrauchten 3·8 *cm*³ Jodlösung, 1 *cm*³ Jodlösung = 0·027303 *g* Jod;

durch Natrium ersetzbarer Wasserstoff:

gef. 0·78%, ber. 0·82%.

0·0515 *g* Benzoesäure verbrauchten 5·5 *cm*³ Jodlösung, 2.2 *cm*³ Natriumhyposulfitlösung, 1 *cm*³ $Na_2S_2O_3 = 0·47$ *cm*³ Jodlösung;

durch Natrium ersetzbarer Wasserstoff:

gef. 0·77%, ber. 0·82%.

Da der Gebrauch von Titerflüssigkeiten, besonders von Jodlösungen, die ihren Titer leicht ändern, immer Fehlerquellen in sich schliesst, so verdient die Bestimmung nach dem Volum in den meisten Fällen den Vorzug.

Bestimmung nach dem Volum.

Da sich der Schwefelwasserstoff in den meisten Flüssigkeiten löst, so wäre ein directes Auffangen desselben nur über Quecksilber möglich.

$$Hg_2 + H_2S = Hg_2S + H_2, \quad Hg + H_2S = HgS + H_2.$$

Es wird durch eine erfolgende Zersetzung das Volum des Gases nicht geändert. Es sprechen jedoch andere Gründe gegen den Gebrauch von Quecksilber, vor allem lassen sich bei An-

wendung von Quecksilber merkliche Druckschwankungen nur schwer vermeiden, dann beeinträchtigt auch die Bildung von Schwefelquecksilber die Genauigkeit der Ablesung.

Ich habe, um ein Auffangen des Gases über Wasser zu ermöglichen, das Princip der Luftverdrängung in analoger Weise, wie dies bei der Victor-Mayer'schen Dampfdichtenbestimmung geschieht, in Anwendung gebracht und demgemäss dem Apparate eine entsprechende Form gegeben.

(Taf. 1, Fig. II). Der Apparat[3] besteht aus dem langhalsigen Kölbchen *A*[1] und dem erweiterten Gasentwicklungsrohr *B*[2], die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen *C* hergestellt. Die eine Bohrung des Stopfens *C* ist dazu bestimmt, das Rohr *B* aufzunehmen, in der zweiten befindet sich das Röhrchen mit der Substanz und darüber der gleichkalibrige Glasstab.

Vor Beginn des Versuches ist das Kölbchen zum grössten Theil mit Schwefelwasserstoff gefüllt, im oberen Theil des Halses befindet sich etwas Luft.

Das Gasentwicklungsrohr *B* ist mit trockener Luft gefüllt. Geht die Gasentwicklung vor sich, so verdrängt der entwickelte Schwefelwasserstoff ein gleiches Volum Luft, welches über Wasser in einer cubicirten Röhre aufgefangen wird.

Im unteren Theile des Rohres *B* wird allerdings eine Mischung der Gase erfolgen, sie kann jedoch während der Dauer eines Versuches nicht in dem Grade fortschreiten, dass merkliche Mengen Schwefelwasserstoff in die cubicirte Röhre dringen würden.

Ausführung.

Man bereitet vorschriftsmässig die Lösung des Sulfhydrates und bringt sodann das verschlossene Kölbchen an den Platz, wo man die Analyse ausführen will, damit die Lösung die Temperatur des Raumes annehme.

Man leitet sodann durch das Gasentwicklungsrohr einen Strom trockener Luft durch und zwar immer so, dass der Luftstrom beim Capillarrohr austritt. (Aspirator, Luftpumpe.)

---

[1] Aus dickwandigem Glase.

[2] Das Gasentwicklungsrohr *B* ist in Fig. II gebrochen gezeichnet.

[3] Der Apparat ist im Verhältnis von 5 zu 4 verkleinert gezeichnet.

Ist das Gasentwicklungsrohr mit trockener Luft gefüllt, so wird die Substanz in einem Röhrchen gewogen, welches entweder die Form α, besser jedoch die Form β hat.

Man schiebt das Röhrchen in die Öffnung des Kautschukstöpsels so weit hinein, dass es gerade den Glasstab berührt (der Glasstab ist bis zur Marke 1 hinabgetaucht). Nun wird der Kolben *A* mit dem Gasentwicklungsrohr *B* gasdicht verbunden. (Ein undichter Verschluss macht sich sofort durch den Geruch von Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Man lässt einige Minuten stehen, damit die durch das Anfassen etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, senkt sodann den Apparat bis das Capillarrohr unter den Wasserspiegel kommt und stülpt das gefüllte Messrohr darüber.

Man drückt sodann den Glasstab hinab (bis zur 2. Marke), wobei man den Stöpsel und nicht das Glas anfasst.

Ist die Gasentwicklung beendet, so bringt man die Messröhre in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, bringt auf gleiches Niveau, und liest nach einigen Minuten das Volum ab; da das Wasser in allen Gefässen womöglich Zimmertemperatur hat, braucht man mit der Ablesung nicht zu warten.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$G = \frac{\frac{1}{2} V (b - w)}{760 (1 + 0 \cdot 00366\, t)} \times 0 \cdot 0000896$$

G = Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,
V = abgelesenes Volum,
b = Barometerstand,
w = die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes,

0·0000896 Gewicht eine Cubikcentimeters Wasserstoff bei 0° C. und 760 *mm* Druck.

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benützt werden, es ist nur nöthig vor jedem folgenden Versuche das Gasentwicklungsrohr *B* mit frischer Luft zu füllen.

Statt eines Luftstromes kann man auch einen Wasserstoffstrom benützen.

Bei 100° getroknet	Gewogene Substanz[1]	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Procentersetzbaren Wasserstoffs gef.	ber.	Provenienz der Substanz
Nr. 1 Benzoesäure	0·0616 *g*	b = 749·2 t = 25° C. V = 12·75 *cm*³	0·80	0·82	Sammlung d. I. chem. Univ.-Laboratoriums
Nr. 2 Benzoesäure	0 0595 *g*	b = 751·1 t = 18° C. V = 11·9 *cm*³	0·82	0·82	
Nr. 3 Papaverinsäure	0·0489 *g*	b = 749·2 t = 25° C. V = 7·5 *cm*³	0·60	0·60	dargestellt nach Vorschrift Dr. G. Goldschmiedt's durch Oxydation von Papaverin mit Chamäleon[2]
Nr. 4 Papaverinsäure	0 0450 *g*	b = 749·2 t = 25° C. V = 6·75 *cm*³	0·58	0.60	
Nr. 5 Veratrumsäure	0·0639 *g*	b = 749·2 t = 25° C. V = 9 *cm*³	0·554	0·549	erhalten nach Dr. G. Goldschmiedt bei der Oxydation von Papaverin mit Chamäleon. Schmelzp. 179° C.

[1] Die Barometercorrectur = 0·0687.

[2] Eine Analyse ergab:

	berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7$
C = 58·23%	C = 58·00%
H = 4·00	H = 3·92

(Weitere Belege Nummer 1 bis 20 der nachstehenden Abhandlung.)

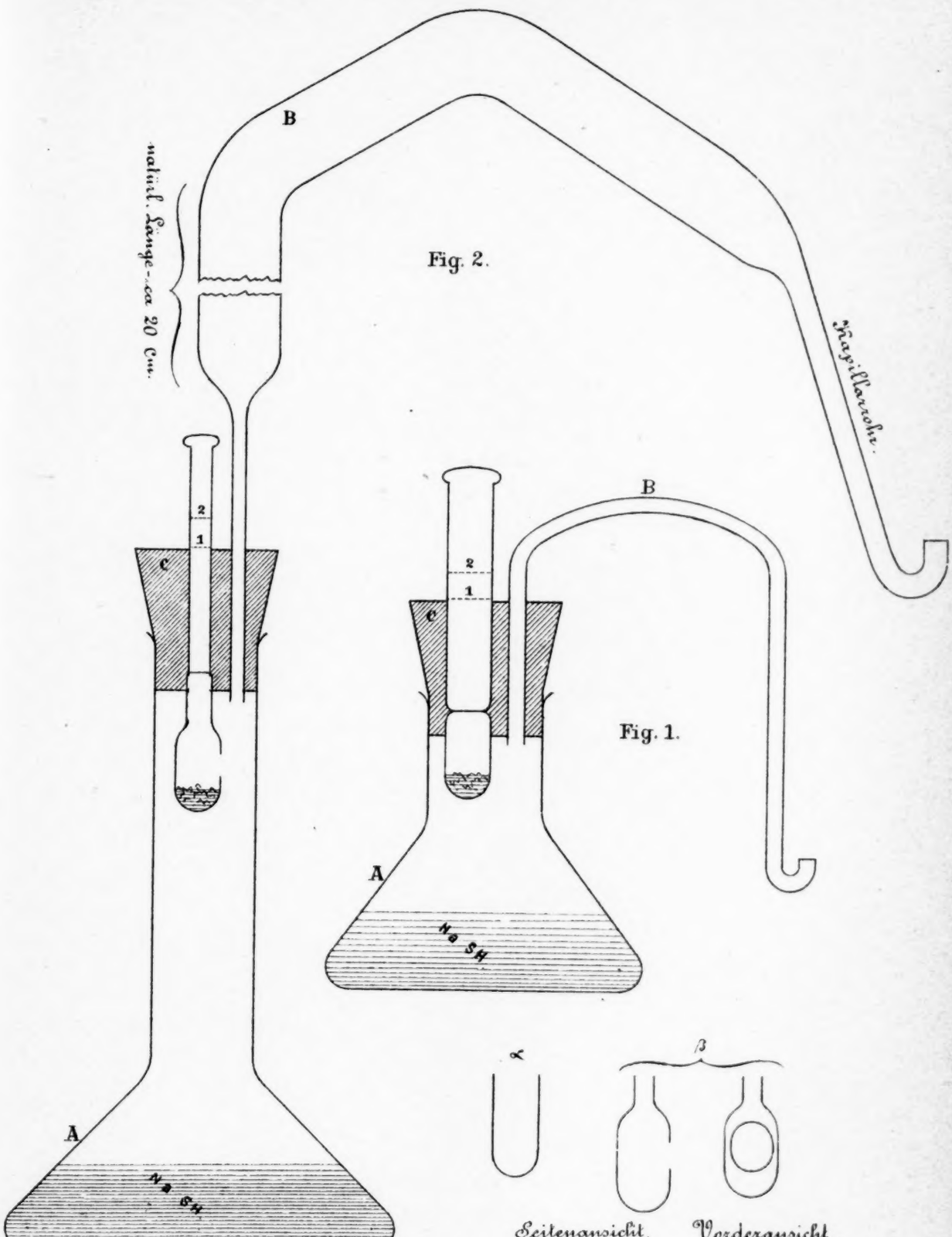


Fig. 2.

Fig. 1.

Ph. Lith. v. J. Barth in Fünfhaus, Wien.

Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien

von

Fritz Fuchs.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Ausser dem Wasserstoff der Säuregruppe hat auch der Wasserstoff der Phenolgruppe saure Eigenschaften und ist im Stande mit Basen salzartige Verbindungen zu liefern.

Ich habe das Verhalten der Phenole gegen die Sulfhydrate der Alkalien an einer Reihe von Körpern untersucht und habe gefunden, dass die Hydroxylwasserstoffe der Phenole nicht substituirt werden, und dass hiebei weder die Anzahl der Hydroxylgruppen noch die Stellung derselben im Moleküle von Einfluss auf dieses Verhalten sind.

Substanz	Einwirkung auf KSH oder NaSH	Provenienz der Substanz
Phenol. cryst.	keine Einwirkung	
Pyrocatechin	„ „	
Resorcin	„ „	Sammlung des ersten chem. Universitäts-Laboratoriums
Pyrogallussäure	„ „	Etti
Phloroglucin	„ „	Sammlung
Oxyhydrochinon	„ „	Prof. v. Barth

Substanz	Einwirkung auf KSH oder NaSH	Provenienz der Substanz
Katechin $C_{18}H_{10}(OH)_8$	keine Einwirkung	Etti
Kinoïn $C_{14}H_{12}O_6$ $C_6H_2(OH)_3CO—OC_6H_4$ HO	„ „	„

Dieses Verhalten der Phenole machte es wahrscheinlich, dass auch in Säuren, welche Phenolsäuren sind, nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe substituirt werde.

Die Untersuchungen, welche ich an einer grossen Reihe von Körpern in quantitativer Weise ausgeführt habe, beweisen: dass in Oxysäuren mögen dieselben ein oder mehrbasisch sein, nur der Wasserstoff der Säuregruppen substituirt werde, und dass weder die Anzahl noch die Stellung der Hydroxylgruppen im Benzolkerne von Einfluss auf dieses Verhalten sind.

Bei 100° C. getrocknet	gewogene Substanz	Druck	Temperatur	abgelesenes Volum	Procent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
					gefunden	berechnet für Carboxyl-wasserstoff	
Nr. 1 Orthooxybenzoësäure	0·0554 *g*	753 7	18 ° C.	8·9 *cm³*	0·696	0·72	Sammlung
„ 2 Metaoxybenzoësäure	0·0515	756·5	17·5	8·9	0 71	0·72	Prof. v. Barth
„ 3 Metaoxybenzoësäure	0·0517	756·5	17	8·7	0·70	0·72	
„ 4 Paraoxybenzoësäure	0·0624	754·7	18	10·9	0·715	0·72	„ „
„ 5 Paraoxybenzoësäure	0·0585	754·7	18	9·95	0·70	0·72	
„ 6 Phloretinsäure $C_6H_4\langle^{OH}_{C_2H_4—COOH}$	0·0596	754·7	18·6	8·1	0·55	0·60	„ „
„ 7 Phloretinsäure	0·0523	754·7	18·6	7·1	0·55	0·60	
„ 8 Paracumarsäure $C_6H_4\langle^{OH}_{CH=CH\text{-}COOH}$	0·0543	759·3	16·5	7·9	0·60	0 61	„ „
„ 9 Thymooxycuminsäure $C_6H_3(OH)C_3H_7—COOH$	0·0425	756·5	16·6	5·7	0·55	0·556	„ „
„ 10 α Oxyisophtalsäure	0·0319	755·3	18 6	8·4	1·12	1·1	„ „

Bei 100° C. getrocknet	gewogene Substanz	Druck	Temperatur	abgelesenes Volum	Procent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
					gefunden	berechnet für Carboxyl-wasserstoff	
Nr. 11 Oxyterephtalsäure	0·0415 *g*	755·3	18·6° C.	11 *cm³*	1·08	1·1	Prof. v. Barth
„ 12 Oxyterephtalsäure	0·0475	755·3	18·6	12·06	1 04	1·1	
„ 13 Symm. Dioxybenzoësäure	0·0664	755·3	19	10	0·61	0·648	
„ 14 Symm. Dioxybenzoësäure	0·0580	755·3	19·5	9·3	0·65	0·648	„ „
„ 15 Protocatechusäure	0·0577	753·7	17·5	8·7	0·62	0·648	
„ 16 Protocatechusäure	0·0598	756·5	17·5	9·6	0·65	0·648	„ „
„ 17 Gallussäure	0·0553	754·3	16·5	7·3	0·54	0·58	
„ 18 Gallussäure mit mit $1H_2O$ (nicht getrocknet.)	0·0543	752·5	16	6 85	0·517	0·53	Etti
„ 19 Gerbsäure aus einer slavonischen Eiche $C_{16}H_{14}O_9$	0·1089	753·4	16	7·15	0·27	0·286	
„ 20 Eichenrindegerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ aus quercus pubescens	0·076	754·6	17	4·3	0·23	0·247	„

Es ist somit bewiesen, dass in allen aromatischen Körpern (die nicht nitro- oder halogensubstituirt sind) bei Einwirkung der Alkalisulfhydrate nur der Wasserstoff der Säuregruppe durch Metall ersetzt werde.

Da die Alkohole in noch geringerem Maasse saure Eigenschaften zeigen, wie die Phenole, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch in Oxysäuren der Fettreihe bei Einwirkung der Alkalihydrosulfide nur der Carboxylwasserstoff substituirt werde; dass somit obiger Satz für alle organischen Körper Geltung habe. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Leichte Darstellung der Leukobase des Malachitgrüns

von

M. Nencki.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist bekanntlich zuerst von O. Fischer[1]) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin durch Condensation mittelst Chlorzink erhalten worden. Obgleich die Ausbeute an Leukobase bei Anwendung von Chlorzink etwa 90% beträgt, so hat die Operation einige Übelstände, indem häufig die Schmelze zu einer zu zähen Masse wird und es nöthig ist Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei entsteht. Sodann ist es nöthig, aus dem Reactionsproduct das unzersetzte Bittermandelöl und Dimethylanilin mit Wasserdampf abzutreiben. Die fabrikmässige Darstellung der Leukobase geschieht gegenwärtig nicht durch Chlorzink, sondern durch die viel billigere Salzsäure. In Folgendem will ich ein Darstellungsverfahren dieser Base beschreiben, das zwar, was den Kostenpunkt betrifft, nicht mit dem Salzsäureverfahren concurriren kann, das aber wegen der Einfachheit der Operation zur Bereitung dieses wichtigen Körpers in Laboratorien besonders geeignet sein dürfte.

40 gr. Benzaldehyd, 100 gr. Dimethylanilin und 40 gr. 93% Alkohol werden in einem geräumigen Kolben von circa 2 Liter Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein aufrecht stehender Liebig'scher Kühler befindet, in der anderen ein kleiner Scheidetrichter, aus welchem man

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 206, S. 122, 1880.

vorher abgewogene 65 gr. Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen zu der erwärmten Flüssigkeit zufliessen lässt. Die ziemlich stürmische Einwirkung wird durch Schütteln des Kolbens gemässigt. Ist alles $POCl_3$ zugesetzt, so erwärmt man zur Vollendung der Reaction die Schmelze etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, bis sie keine Blasen mehr wirft. Hierauf wird die Masse auf dem Wasserbade im warmen Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit Natronlauge im Überschusse versetzt. Nach einigen Stunden erstarrt das abgeschiedene Öl krystallinisch. Der Krystallkuchen wird zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Das so erhaltene Präparat war schneeweiss und ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: 0,3169 gr. Subst. gaben 0,9716 gr. CO_2 und 0,2279 gr. H_2O oder 83,62% C und 7,98% H.

0,2783 gr. Subst. gaben 21,5 cm^3 Ngas bei 18°/T und 708 Bst. entsprechend 8,32% N.

Die Formel des Tetramethyldiamidotriphenylmethans- $C_{23}H_{26}N_2$ verlangt: 83,64% C 7,88% H und 8.48% N.

Leichte Darstellung der Leukobase des Malachitgrüns

von

M. Nencki.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist bekanntlich zuerst von O. Fischer[1]) aus Bittermandelöl und Dimethylanilin durch Condensation mittelst Chlorzink erhalten worden. Obgleich die Ausbeute an Leukobase bei Anwendung von Chlorzink etwa 90% beträgt, so hat die Operation einige Übelstände, indem häufig die Schmelze zu einer zu zähen Masse wird und es nöthig ist Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei entsteht. Sodann ist es nöthig, aus dem Reactionsproduct das unzersetzte Bittermandelöl und Dimethylanilin mit Wasserdampf abzutreiben. Die fabrikmässige Darstellung der Leukobase geschieht gegenwärtig nicht durch Chlorzink, sondern durch die viel billigere Salzsäure. In Folgendem will ich ein Darstellungsverfahren dieser Base beschreiben, das zwar, was den Kostenpunkt betrifft, nicht mit dem Salzsäureverfahren concurriren kann, das aber wegen der Einfachheit der Operation zur Bereitung dieses wichtigen Körpers in Laboratorien besonders geeignet sein dürfte.

40 gr. Benzaldehyd, 100 gr. Dimethylanilin und 40 gr. 93% Alkohol werden in einem geräumigen Kolben von circa 2 Liter Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein aufrecht stehender Liebig'scher Kühler befindet, in der anderen ein kleiner Scheidetrichter, aus welchem man

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 206, S. 122, 1880.

vorher abgewogene 65 gr. Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen zu der erwärmten Flüssigkeit zufliessen lässt. Die ziemlich stürmische Einwirkung wird durch Schütteln des Kolbens gemässigt. Ist alles $POCl_3$ zugesetzt, so erwärmt man zur Vollendung der Reaction die Schmelze etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, bis sie keine Blasen mehr wirft. Hierauf wird die Masse auf dem Wasserbade im warmen Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit Natronlauge im Überschusse versetzt. Nach einigen Stunden erstarrt das abgeschiedene Öl krystallinisch. Der Krystallkuchen wird zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Das so erhaltene Präparat war schneeweiss und ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen: 0,3169 gr. Subst. gaben 0,9716 gr. CO_2 und 0,2279 gr. H_2O oder 83,62% C und 7,98% H.

0,2783 gr. Subst. gaben 21,5 cm^3 Ngas bei 18°/T und 708 Bst. entsprechend 8,32% N.

Die Formel des Tetramethyldiamidotriphenylmethans- $C_{23}H_{26}N_2$ verlangt: 83,64% C 7,88% H und 8.48% N.

Über eine verbesserte Darstellungsweise des Terephtalaldehyds

von

Dr. **Max Hönig.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

Der Terephtalaldehyd wurde zuerst von Grimaud[1] dargestellt durch Kochen des Paraxylylenchlorids mit Wasser und salpetersaurem Blei; Löw[2] verwendete statt des Chlorids das Bromid. Colson[3] erhielt ihn beim Erhitzen des symmetrischen Paraxylenylchlorids mit Wasser. Nach Löw[4] bildet er sich auch (neben Terephtalaldehydsäure und anderen Körpern), wenn man rauchende Salpetersäure auf Paraxylylenbromid einwirken lässt.

Alle diese Methoden, mit Ausnahme der letzterwähnten, haben aber den Uebelstand, dass die Ueberführung der Halogenverbindungen in den Aldehyd sehr langsam von statten geht und dadurch die Gewinnung desselben sehr zeitraubend wird.

In Nachstehendem theile ich eine Darstellungsweise mit, die es ermöglicht, sich binnen Kurzem in den Besitz grösserer Quantitäten von Terephtalaldehyd zu setzen und die darin besteht, dass man durch Einleiten von Brom in heisses Paraxylol das symmetrische Paraxylenylbromid gewinnt und dieses mit Schwefelsäure verseift.

Darstellung des Paraxylenylbromids.

$$C_6H_4\begin{cases}CH\,Br_2\ (1)\\CH\,Br_2\ (4)\end{cases}$$

Leitet man in trockenes Paraxylol, das man in einer Retorte mit Rückflusskühler zuerst auf 140, später auf 170 und schliesslich

[1] Compt. rend. 83, 825.

[2] Annal. d. Ch. 231, 365.

[3] Compt. rend. 101, 1064.

[4] Ber. d. deutsch. ch. Ges. XVIII, 2072.

auf 200° erhitzt, die 5- bis 6fache Menge von über Schwefelsäure getrocknetem Brom, so erstarrt das Reactionsproduct beim Abkühlen zu einem Brei von Nadeln, der von einer geringen Menge eines Öls durchtränkt ist. Man entfernt letzteres durch Abpressen, wäscht die zurückbleibende Krystallmasse mit wenig Chloroform und krystallisirt schliesslich aus letzterem Lösungsmittel um.

Man erhält so das Bromid in schönen, stark glänzenden Prismen, die bei 169° schmelzen.[1]

Herr Friedrich Kohn, Assistent am mineralogischen Institut der hiesigen deutschen Universität hatte die Güte, die Messung der Krystalle vorzunehmen und verdanke ich ihm folgende Daten:

Das Krystallsystem der farblosen Krystalle ist monosymmetrisch

$$a : b : c = 0{\cdot}7539 : 1 : 0{\cdot}6626$$
$$\beta = 72° 48' 50''.$$

Beobachtet wurden vorwaltend:

$$p = \infty P 2\{120\} : c = oP\{o01\}$$
$$r' = + P\infty\{\bar{1}01\};$$

untergeordnet

$$a = \infty P\infty\{100\}; b = \infty P\infty\{010\}$$

und folgende Winkelwerte gefunden:

		Berechnet	Gemessen
c (001):	a (100) =	72° 48′ 50″	72° 51′
	: b (010) =		90°
	: p (120) =		80° 18′
p (120):	a (100) =	55° 14′	55° 12′
	: b (010) =	34° 46′	34° 48′
	: p' ($\bar{1}$20) =	—	69° 32′
	: p'' (1$\bar{2}$0) =	110° 28′	110° 28′
r' ($\bar{1}$01):	c (001) =	—	48° 36′
	: a'($\bar{1}$00) =	58° 35′ 10″	58° 33′
	: p'($\bar{1}$20) =	72° 42′ 30″	72° 38′

[1] Die grosse Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers, sowie seine Schwerlöslichkeit in Chloroform gestatten es, ihn leicht rein zu erhalten. So habe ich gefunden, dass man das Xylenylbromid auch aus rohem Paraxylol (aus dem Xylol des Handels durch Entfernung des Ortho- und Metaxylols mit concentrirter Schwefelsäure) darstellen kann, allerdings neben

Der Habitus der Krystalle ist langsäulig durch Vorwalten von $\infty P 2\{120\}$, doch wurden auch einzelne kurzsäulige Krystalle beobachtet mit gleichmässiger Ausbildung von $\infty P 2\{120\}$; $oP\{001\}$ und $+P\infty\{101\}$.

Die beiden Formen

$$\infty P\infty\{100\} \text{ und } \infty P\infty\{010\}$$

treten als schmale Abstumpfungsflächen auf, u. zw. das erstere breiter und bei weitem häufiger als das letztere.

Zur Analyse wurden 0,4019*g* des Bromids mit Wasser im geschlossenen Rohr durch 5 Stunden auf 200 — 210° erhitzt, der Röhrcheninhalt auf 250*cc* gebracht und in 100*cc* der Flüssigkeit die Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffs bestimmt.

Erhalten 0·28483 Ag Br. entsprechend 75·48% Br, berechnet für $C_8 H_6 Br_4$, 75, 82% Br.

Eine Elementaranalyse ergab 23·00% C, während für das Tetrabromid 22·74% C berechnet sind.

Es ist dieses Bromid demnach ein Paraxylenylbromid, und zwar, wie dies aus der weiter unten zu beschreibenden Ueberführung in den Terephtalaldehyd hervorgeht, das symmetrische Paraxylenylbromid.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, und schwer löslich in Alkohol; es löst sich ziemlich schwer in Aether und kaltem Chloroform, leicht in heissem Chloroform und in Benzol. Es ist geruchlos, erhitzt man es aber mit Wasserdämpfen, so tritt ein stechender, zimmtähnlicher Geruch auf.

Beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung unter gewöhnlichem Druck wird es kaum angegriffen. Erhitzt man es mit Wasser im Rohr, wie oben angegeben, so entsteht ein in langen, feinen weissen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 330° noch nicht schmilzt und in Wasser und Alkohol kaum löslich ist; er löst sich aber leicht in kohlensaurem Natron und wird durch Salzsäure wieder aus der Lösung gefällt. Dadurch ist die Substanz als Terephtalsäure charakterisirt, die sich (wahrscheinlich

einer beträchtlichen Menge schwarzer Schmieren, von denen es sich aber infolge seiner Eigenschaften leicht trennen lässt. Man kann also aus rohem Paraxylol reinen Terephtalaldehyd bekommen.

neben Terephtalalkohol) aus dem zuerst entstandenen Aldehyd gebildet hat.

Sehr glatt verläuft die Verseifung des Bromids mit Schwefelsäure.

Ueberführung des symm. Paraxylenylbromids im Terephtalaldehyd.

Zu diesem Ende erhitzt man das fein gepulverte Bromid mit etwa dem 3fachen Gewichte englischer Schwefelsäure (sp. Gew. 1,825) auf 120—130°[1]), wobei eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und Brom auftritt. War die Menge des angewandten Bromids nicht sehr gross, so ist die Reaction in wenigen Minuten beendet und alles in Lösung gegangen.

Beim darauffolgenden Ausgiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich der Aldehyd in feinen Nadeln aus, die schon nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein waren.

Der Terephtalaldehyd bildet farblose, glänzende, flache Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkte 116° und zeigt alle von Grimaud angegebenen Eigenschaften.

Er sublimirt schon unter 100° und siedet bei etwa 245—248° (771 *mm* Barometerstand) ohne Zersetzung. Die Phenylhydracinverbindung bildet schöne, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol), die gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.

---

[1] Die Zersetzung des Bromids durch Schwefelsäure beginnt schon bei 100°.

Geht die Temperatur über 160°, so bildet sich neben dem Aldehyd eine beträchtliche Menge eines rothen, in Wasser unlöslichen Körpers.

Über die chemische Zusammensetzung der Bacillen des *Erythema nodosum*

von

Dr. V. Bovet.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. M. Nencki in Bern.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1888.)

In den Fortschritten der Medicin vom Jahre 1888, Aprilheft Nr. 7, findet sich eine interessante Abhandlung von Professor Demme in Bern über 5 Fälle von *Erythema nodosum* mit Purpura, von acuter multipler Hautgangrän gefolgt. Als Ursache dieser eigenthümlichen, vorzugsweise jugendliche Individuen befallenden Erkrankung der menschlichen Haut fand Demme eine von ihm isolirte und als Erythemstäbchen bezeichnete Spaltpilzart. In dem Gewebssafte der Erythembeulen, in den auf einzelnen Erythemknoten bestehenden blasenartigen Erhebungen und Pusteln, sowie in den zur Hautgangrän führenden, bei intacter Epidermis untersuchten plaques fand Demme in verhältnissmässig reichlicher Zahl zweierlei wohl characterisirte Mikroorganismen, u. zwar:

a) 1·3 bis 1·5 μ Durchmesser haltende Mikrokokken als Mono- und Diplokokken, sowie in Zoogleahaufen, und ganz vereinzelt in Staphylokokkenform auftretend.

b) 2·2 bis 2·5 μ lange und 0·5 bis 0·7 μ breite, an den Enden etwas abgerundete zierliche Stäbchen. Dieselben fanden sich seltener in Einzelexemplaren, dagegen meist in kleineren oder grösseren Häufchen von mehreren Individuen zusammengelagert vor. In vereinzelten Exemplaren war deutliche Sporenbildung nachweisbar. Die Färbung der Stäbchen mit basischen Anilinfarben erhielt sich auch bei Anwendung der Gram'schen Flüssigkeit.

Durch Uebertragungen auf Meerschweinchen konnte Demme feststellen, dass nicht die Mikrokokken, sondern nur die Stäbchen dieselbe Krankheit verursachen und folglich als Urheber des Erythema nodosum zu betrachten sind.

In einzelnen Fällen wird diese Hautkrankheit von schweren allgemeinen Erscheinungen, wie hohe Temperatur, grosse Schwäche, blutiges Erbrechen und starke Somnolenz begleitet; es schien daher von Interesse, die Stoffwechselproducte dieses pathogenen Mikroben zu erforschen, und es war dies die nächste Veranlassung zu der in Folgendem zu beschreibenden Untersuchung. Nach Demme erfolgt das üppigste Wachsthum der Erythemstäbchen auf Fleischinfuspepton-Agar oder erstarrtem Hammelblutserum bei einer Temperatur von 36 bis 37°. Auf Agar tritt an der Impfstelle, regelmässig erst nach 48 bis 60 Stunden, ein rundes, glänzendes, weisses, von der Oberfläche sich scharf abhebendes punktförmiges Scheibchen auf, welches am 3. oder 4. Tag linsengross geworden und eine zierliche, höchst regelmässige, vom Centrum nach der Peripherie verlaufende Strahlung darbietet. Am 6. oder 7. Tage erreicht die Cultur die Grösse eines 5 Centimes-Stückes und zeigt leicht gefransten Rand; die excentrisch verlaufenden Strahlungen ragen jetzt deutlich über die Ebene der Scheiben hervor und nehmen einen paraffinähnlichen, bei schräg auffallender Beleuchtung silberähnlichen Glanz an. Auf erstarrtem Hammelblutserum bilden sie den Impfstichen entsprechende, paraffinähnlich schillernde Streifen mit zarter, einer Fischflosse ähnlichen Strahlung.

Dieser Spaltpilz ist aërobiotisch; bei Luftausschluss bleibt das Wachsthum aus.

Auf Pepton-Glycerin-Bouillon vorgenommene Uebertragungen der mir freundlichst von Professor Demme überlassenen Reinculturen seines Bacillus zeigten so rasches und üppiges Wachsthum, dass ich diese Nährflüssigkeit wählte, um Massenculturen anzulegen. 7 Liter steriles 5%iges Glycerin und 1% Pepton (Witte) enthaltende Rinderbouillon wurde mit den Demme'schen Reinculturen geimpft und bei einer Temperatur von 37 bis 38° im Thermostaten stehen gelassen, wobei sich die Stäbchen rasch entwickelten. Nach acht Tagen war eine dicke Schicht von an den Boden des Kolbens gesunkener Bacterien sichtbar, und die

Flüssigkeit begann sich zu klären, als Zeichen, dass die Hauptvermehrung vorbei war. Von jedem Kolben zur Controlle auf Nähragar vorgenommene Impfungen gaben alle die oben beschriebenen characteristischen Colonien, und auch die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass überall die Erythemstäbchen durch keine andere Spaltpilzart verunreinigt waren.

Der Kolbeninhalt hatte saure Reaction und die auf dem Boden befindlichen Spaltpilze konnten von der Nährlösung durch Filtration auf einem feinen Leinwandläppchen sehr gut getrennt werden. Dieser Umstand machte es wünschenswerth, die isolirten Erythembacillen chemisch zu analysiren, und indem ich später auf die Untersuchung der Nährlösung zurückzukommen gedenke, erlaube ich mir vorerst die Zusammensetzung der Leibessubstanz dieser Mikroben hier mitzutheilen.

Die abfiltrirten und mit destillirtem Wasser nachgewaschenen Bacillen hinterblieben als ein geruchloser, gelblicher Rückstand. Sie wurden zur Entfernung des Waschwassers auf Fliesspapier liegen gelassen, bis der äusserste Rand der feuchten Masse einzutrocknen begann, worauf sie auf ein trockenes, gewogenes Filter gebracht wurden. Ihr Gewicht betrug jetzt 4·148 *g*. Im Luftbade bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet, verloren sie 2·9532*g* an Gewicht = 71·19% Wasser. Die so getrockneten, 1·1856 *g* wiegenden Bacterien wurden zuerst mit Aether, dann mit Alkohol extrahirt, wobei sie, aus dem Verluste berechnet, 0·1284 *g* = 10·83% am Gewichte verloren. Direct gewogen beträgt der Aetherextract 0·0233 *g* = 1·99%, der Alkoholextract 0·1061 = 8·97%, zusammen also 10·96%. Auf Phosphorsäure, respective Lecithin geprüft, gab der Aetherextract negatives Resultat, wohl nur in Folge der geringen Menge der angewandten Substanz. Der in Aether und Alkohol unlösliche Rückstand der Bacterien wurde verbrannt.

C und *H* Bestimmung:

1. 0·2122 *g* (0·1962 *g* aschefreie) Substanz im offenen Rohre verbrannt geben 0·3749 *g* CO^2 und 0·1347 *g* H_2O = 48·18% *C* und 7·05% H der aschehaltigen oder 52·14% C und 7·33% H der aschefreien Substanz.

2. 0·2015*g* (0·1962*g* aschefreie) Substanz geben 0·3712 *g* CO_2 und 0·1334 *g* H_2O = 48·09% C und 6·98% H der

aschehaltigen oder 52·3% C und 7·6% H der aschefreien Substanz. Asche = 0·0173*g* = 8·21%.

Die Asche enthielt Phosphorsäure, Spuren von Chlor, sodann an Basen: Kalium, Calcium und Magnesium. Die Bacillen enthielten auch Schwefel.

N Bestimmung:

1. 0·2051 *g* (0·189 *g* aschefrei) Substanz geben bei 16·5° Temperatur und 764 *mm* Barometerstand: 20·56 cm^3 Ngas = 10·77% N der aschehaltigen, 11·71% der aschefreien Substanz.

2. 0·150*g* der Substanz gaben 15 cm^3 Ngas bei 19·5 T und 710*mm* Bst = 10·72% N der aschehaltigen oder 11·49% der aschefreien Substanz.

Nimmt man an, dass der Stickstoff der mit Alkohol und Aether extrahirten Bacillen einzig und allein von Eiweissstoffen herrührt und setzt den Stickstoffgehalt des Eiweisses auf 16% an, so würde die procentuelle Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Leibessubstanz der Erythemstäbchen im Mittel aus meinen Analysen ungefähr folgende sein:

In Alkohol lösliche Stoffe	8·97%
Nur in Äther lösliche Stoffe	1·99%
Asche	7·5 %
Eiweissstoffe	64·2 %
Cellulose und sonstige stickstofffreie Substanzen	17·34%

Der Alkoholextract der Bacillen (0·12 *g*), der eine gelbliche, amorphe Masse bildete, wurde mit 20 cm^3 Wasser auf dem Wasserbade digerirt, von dem ungelösten Fett filtrirt, auf ein kleines Volumen verdunstet, sodann in 2 Hälften getheilt und je eine Hälfte einem Meerschweinchen subcutan injicirt. Es zeigte sich bei den Thieren nicht die geringste toxische Wirkung. Ebenso hatte der Alkoholextract der eingedampften Nährlösung auf die Thiere keine giftige Wirkung. Allem Anscheine nach bilden also die Erythemstäbchen im Gegensatze zu anderen pathogenen Bacterien keine giftigen Ptomaïne.

REGISTER.

Autoren-Register.

B.

Bamberger, M., und H. **Weidel,** siehe Weidel und Bamberger.
v. **Bandrowski,** Ernst: Über Derivate des Chinonimids. 133.
— Über die Einwirkung von Anilin auf Chinonphenylimid und Diphenylparazophenylen. Synthese des Dianilidochinonanils und des Azophenins. 414.
Bandrowski, Franz Xaver: Über die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzil. 685.
— und Br. **Lachowicz,** siehe Lachowicz und Bandrowski.
Bauer, A. und K. **Hazura:** Über trocknende Öle. 459.
Benedikt, Rudolf: Zur Kenntniss des Destillat-Stearins. (Vorläufige Mittheilung.) 518.
— und Mathias **Cantor:** Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen. 521.
— und Edmund **Ehrlich:** Zur Kenntniss des Schellacks. (I. Mittheilung.) 157.
— — siehe auch Ehrlich und Benedikt.
— und Ferdinand **Ulzer:** Zur Kenntniss des Schellacks. (II. Mittheilung.) 579.
Bovet, V.: Über die chemische Zusammensetzung der Bacillen des *Erythema nodosum.* 1154.
Březina, A.: Krystallform der Hemipinsäure. 770.
— Krystallform der Metahemipinsäure. 774.
Brücke, Ernst: Über das Verhalten des Congorothes gegen einige Säuren und Salze. 31.

C.

Cantor, Mathias und Rudolf **Benedikt,** siehe Benedikt und Cantor.

E.

Ehrlich, Edmund und Rudolf **Benedikt:** Über die Oxydation des β-Naphtols zu *o*-Zimmtcarbonsäure. 527.
— — siehe auch Benedikt und Ehrlich.
Emich, F.: Über die Amide der Kohlensäure im weitesten Sinne des Wortes. 378.

Exner, Franz und J. **Tuma:** Studien zur chemischen Theorie des galvanischen Elementes. 903.

— Siegmund: Physiologische Wirkung des Isochinolinphenacylnitrats. 681.

F.

Fleissner, F. und E. **Lippmann,** siehe Lippmann und Fleissner.

Friedreich, A. und A. **Smolka,** siehe Smolka und Friedreich.

Fuchs, Fritz: Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Basicität von Säuren. 1132.

— Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien. 1143.

Fürth, Ernst: Über die Darstellung von Normalvalerian- und Dipropylessigsäure aus Malonsäureäthylester und die Löslichkeit einiger Salze derselben. 308.

G.

Gehmacher, Arthur: Krystallform von nitroresorcindisulfosaurem Kali. 1129.

v. **Georgievics,** G. und H. **Weidel,** siehe Weidel und Georgievics.

Gläser, M. und Th. **Morawski,** siehe Morawski und Gläser.

Goldschmiedt, Guido: Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins. 42.

— Untersuchungen über Papaverin. (VI. Abhandlung.) 327.

— Untersuchungen über Papaverin. (VII. Abhandlung.) 349.

— Zur Kenntniss des Isochinolins. 675.

— Untersuchungen über Papaverin. (IX. Abhandlung.) 778.

— und O. **Ostersetzer:** Untersuchungen über Papaverin. (VIII. Abhandlung.) Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narkotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin. 762.

Grünwald, Anton: Spectralanalyse des Cadmiums. 956.

Grüssner, A. und K. **Hazura,** siehe Hazura und Grüssner.

H.

Haschek, A.: Über Brechungsexponenten trüber Medien. (Vorläufige Mittheilung.) 900.

Hayman, Felix Hugo: Einwirkung von schwefliger Säure auf Tiglinaldehyd. 1055.

Hazura, K.: Über trocknende Ölsäuren. (V. Abhandlung.) 180.

— Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat. 469.

— und A. **Bauer,** siehe Bauer und Hazura.

— und A. **Grüssner:** Über trocknende Ölsäuren. (VI. Abhandlung.) 198.

— — Über trocknende Olsäuren. (VII. Abhandlung.) 475.

— — Zur Kenntniss des Olivenöls. 944.

Hazura, K. und A. **Grüssner:** Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat. 947.

Herzig, J.: Studien über Quercetin und seine Derivate. (III. Abhandlung.) 537.

— Studien über Quercetin und seine Derivate. (IV. Abhandlung.) 548.

— Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromderivate des Benzols. 586.

— und S. **Zeisel:** Neue Beobachtungen über Desmotropie bei Phenolen. (I. Mittheilung.) 217.

— — Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (II. Mittheilung.) 882.

Hockauf, J.: Krystallform des dithio-*o*-oxychinolincarbonsauren Ammons. 298.

— Krystallform des *o*-Oxychinolincarbonsäurechlorhydrats. 301.

Hönig, M. und **L. Jesser:** Zur Kenntniss der Kohlenhydrate. (III. Abhandlung.) 562.

— Max: Über eine verbesserte Darstellungsweise des Terephtalaldehyds. 1150.

Hoppe, Eduard: Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylacroleïn. 634.

J.

Janovsky, J. V.: Studie über Azotoluole. 828.

Jesser, L. und M. **Hönig,** siehe Hönig und Jesser.

Johanny, G. und **S. Zeisel:** Zur Kenntniss des Colchicins. 865.

K.

Kachler, J. und F. V. **Spitzer:** Über Oxycamphoronsäuren. 708.

Keppich, Paul: Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der normalen Capronsäure und Diäthylessigsäure. 589.

Köchlin, Rudolf: Krystallform des Parvolinplatinchlorhydrats (aus Methyläthylakroleïn). 645.

— Krystallform des Platindoppelsalzes der Base $C_{21}H_{19}N$ aus Methyläthylakroleïn. 653.

— Krystallform des Tetraäthylphloroglucins. 885.

Kohn, Friedrich: Krystallform der Glutaminsäure. 279.

— Krystallform des Körpers $C_2H_8N_3PS_2O_2$. 407.

— Krystallform von *p*-Xylenylbromid. 1151.

Królikowski, S. und M. **Nencki:** Über das Verhalten der *o*-Oxychinolincarbonsäure und deren Derivate im Organismus. 208.

Kunz, James: Bakteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten. 361.

v. Kutschig, Carl: Über ein Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf Harnstoff. 406.

L.

Lachowicz, Br.: Über die Piperidinfarbstoffe. 505.
— Über die Zersetzung aminartiger Stickstoffverbindungen durch Amine. 695.
— und Fr. **Bandrowski:** Über die Verbindung der organischen Basen mit den Salzen der schweren Metalle. 510.
Lainer, Alexander: Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in der quantitativen Analyse. 533.
v. Lang, V.: Krystallform des Amido-*p*-Phenylchinolins. 141.
Latschenberger, J.: Die Bildung des Gallenfarbstoffs aus dem Blutfarbstoff. 52.
Lehmann: Trimorphie des Cholesterylacetats und -benzoats. 430, 436.
Leipen, Robert: Über einige Verbindungen der Äthylidenmilchsäure. 45.
Lippitsch, K.: Krystallform der Nitrosocincholeuponsäure. 795.
— Krystallform des Cincholeuponsäurechlorhydrats. 797.
— Krystallform der Cincholeuponsäure. 801.
— Krystallform des Cincholeuponchlorhydrats 806.
— Krystallform des Acetylcincholeupons. 814.
Lippmann, E. und F. **Fleissner:** Über Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren. 296.
Loebisch, W. F. und H. **Malfatti:** Zur Kenntniss des Strychnins. 626.
Ludwig, Eugen: Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacroleïn. 658.

M.

Malfatti, H. und W. F. **Loebisch,** siehe Loebisch und Malfatti.
Maly, Richard: Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mit Kaliumpermanganat. (II. Abhandlung.) 255.
Margulies, Otto: Über die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin. 1045.
Mauthner, J. und W. **Suida:** Über Phenylglycin-*o*-Carbonsäure, sowie über die Gewinnung von Glycocoll und seinen Derivaten. 727.
— — Über einige aromatische Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure. 736.
Morawski, Th. und M. **Gläser:** Über die Einwirkung von Citraconsäure auf die Naphtylamine. 284.

N.

Nencki, M.: Leichte Darstellung der Leukobase des Malachitgrüns. 1148.
— und S. **Królikowski,** siehe Królikowski und Nencki.
— und **N. Sieber:** Über das Hämatoporphyrin. 115.

O.

Ostersetzer, O. und Guido **Goldschmiedt,** siehe Goldschmiedt und Ostersetzer.

P.

Pomeranz, C.: Über das Cubebin. (II. Abhandlung.) 323.

— Notiz über das Methysticin. 863.

Přibram, Richard: Über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers. 395.

— Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen. 485.

Pum, Gustav: Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Säuren. 446.

Puschl, C.: Über das Verhalten der Gase zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen. 93.

R.

Reinitzer, Friedrich: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. 421.

Rieger, Josef: Über das Glyoxalbutylin und das Glyoxalisobutylin. 603.

S.

Schneider, Leop.: Eine neue Bestimmungsmethode des Mangans. 242.

Schramm, Julian: Über moleculare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids. 613.

— Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. 842.

Schrötter, Hugo: Über die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Zuckersäure. 442.

Seńkowski, Michael: Über einige Derivate der Metamethylphenylessigsäure. 854.

v. Seutter, Erhard: Über das Additionsproduct von Papaverin und Orthonitrobenzylchlorid. 857.

— Über das Additionsproduct von Papaverin mit Phenacylbromid. 1035.

Sieber, N. und M. **Nencki,** siehe Nencki und Sieber.

Skraup, Zd. H.: Zur Constitution der Chinaalkaloide. (I. Mittheilung.) Das Cinchonin. 783.

Smolka, A. und A. **Friedreich:** Über eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate des Phenylbiguanids. 227.

— — Über eine neue Synthese und die wahrscheinliche Constitution des Ammelins $C_3H_5N_5O$. 701.

Spitzer, F. V. und J. **Kachler,** siehe Kachler und Spitzer.

Stransky, Alfred: Über die durch Kalilauge aus den Alkylhalogenadditionsproducten des Papaverins abscheidbaren Basen. 751.
Suida, W. und J. **Mauthner,** siehe Mauthner und Suida.

T.

Tuma, J. und Franz **Exner,** siehe Exner und Tuma.

U.

Ulzer, Ferdinand: Über einige Derivate der Resorcindisulfosäure. 1127.
— und Rudolf **Benedikt,** siehe Benedikt und Ulzer.

V.

Vortmann, G.: Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze. 165.
Vrba, K.: Krystallform des Citracon-α-Naphtils. 288.
— Krystallform des Bromcitracon-α-Bromnaphtils. 291.

W.

Weidel, H. und M. **Bamberger:** Studien über Reactionen des Chinolins. (II. Abhandlung.) 99.
— und G. v. **Georgievics:** Über die Entstehung einiger Phenylchinolinderivate. 138.
v. Wroblewski, Siegmund: Die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs. 1067.

Z.

v. Zakrzewski, I.: Begleitschreiben und Anmerkungen zu einer Arbeit von Wroblewski. 1067.
Zeisel, S.: Über das Colchicin. (II. Abhandlung.) 1.
— und J. **Herzig,** siehe Herzig und Zeisel.
— und G. **Johanny,** siehe Johanny und Zeisel.
v. Zepharovich, V.: Krystallform des Cholesterylacetats. 429.
— Krystallform des Bromcholesterylacetats. 433.
— Krystallform des Cholesterylbenzoats. 435.
— Krystallform der α-Oxycamphoronsäure. 711.
— Krystallform der β-Oxycamphoronsäure. 720.
— Krystallform des *p*-Azoxytoluols (Schmelzp. 70°). 832.
— Krystallform des α-Trinitro-*p*-Azotoluols. 836.
— Krystallform des Tetranitro-*p*-azotoluols. 840.

Sach-Register.

A.

Abietinsäure: Abscheidung aus technischem Schellackwachs durch Verseifung. Rudolf Benedikt und Ferd. Ulzer. 584—585.

Acetaldehyd, s. Aldehyd.

Acetamid, s. Säureamide.

Acetate: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 34—36, 38.

Acetinverfahren, s. Glycerin.

Aceton: Einfluss auf das optische Drehungsvermögen wässriger Traubenzucker- und Weinsäurelösungen. Richard Přibram. 396—403.

— Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Aceton und Wasser, Möglichkeit einer hierauf gegründeten quant. Best. desselben in wässrigen Lösungen. Richard Přibram. 488—492.

Acetophenon: Bildung bei der Oxydation des secundären Butylbenzols. Julian Schramm. 621.

Acetotrimethylcolchicinsäureamid, s. Colchicamid.

Acetyl: Nachweis, dass im Colchiceïn und im Colchicin eine Acetylgruppe vorhanden ist, die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Colchiceïn als Essigsäure abgespalten wird. S. Zeisel. 8—10.

Acetyläthylquercetin: Darst., Eig., Zus., Acetylgehalt, Äthoxylgehalt, Moleculargewicht. J. Herzig. 542—545.

Acetyläthylrhamnetin: Darst., Eig., Zus., Rückverwandlung in Äthylrhamnetin. J. Herzig. 557—558.

Acetylchlorid: Einw. auf Oxal-*o*-Toluidsäure. J. Mauthner und W. Suida. 738—739.

Acetylcholesterin, s. Cholesterin.

Acetylcincholeupon: Darst. Eig. Zus. Krystallform (K. Lippitsch), Salze (Ca, Ba, Ag). Zd. H. Skraup. 813—815.

Acetylcincholeuponsäure: Darst. Eig. Zus. ihres Pb- und Cu-Salzes. Zd. H. Skraup. 790—792.

Acetylendicarbonsäure: Darst. ihres Methyl- und Äthylesters aus den Chlormaleïnsäureestern, Überf. in die entsprechenden Dibrommaleïnsäureester, Eig. der Ester, Darst. des Äthylesters aus Dibrombernsteinsäureester, Zus. Gust. Pum. 448—451.

Acetylmethylquercetin: Acetylgehalt, Moleculargewicht. J. Herzig. 540—545.

— s. auch Acetylmethylrhamnetin.

Acetylmethylrhamnetin: Darst. Eig. Zus. Acetylbest., Rückverwandlung in Methylrhamnetin, Identität mit Acetylmethylquercetin. J. Herzig. 553—554.

Acetylrhamnetin: Darst. Eig. Zus. Identität mit dem Präparat von Liebermann und Hörmann, Acetylbestimmung, Rückverwandlung in Rhamnetin, Methoxylbestimmung. J. Herzig. 549—552, 558—559.

Acetyltetraäthylphlorogluein: Darst. Eig. Zus. J. Herzig und S. Zeisel. 888—889.

Äpfelsäure, s. Bromäthyläpfelsäure.

Äthylacetat: Einfluss desselben auf des Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 497.

Äthylalkohol: Einfluss desselben auf die Farbenwandlung des Congoroths. Ernst Brücke. 37.

— Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser, Möglichkeit einer darauf gegründeten Alkoholbest. in wässriger Lösung. Richard Přibram. 493—497.

Äthylamin: Bildung aus Äthylhemipin-*i*-imid. Guido Goldschmiedt. 340.

— Einw. auf *m*-Hemipinsäure. Guido Goldschmiedt und O. Ostersetzer. 775—776.

Äthylbiguanid: Darst. A. Smolka und A. Friedreich. 229—230.

Äthylen: Siedepunkt, Giessen des flüssigen Äthylens. Siegmund v. Wroblewski. 1082—1083, 1099.

Äthylenimid, s. Spermin.

Äthylhemipinaminsäure: Bildung aus Äthylhemipin-*i*-imid, Eig. Zus. Guido Goldschmiedt. 339—341.

Äthylhemipinimid: Vergleichung mit dem Äthyl-*m*-hemipinimid. Guido Goldschmiedt und O. Ostersetzer. 771, 775—777.

Äthylhemipin-*i*-imid: Bildung bei der Oxydation von Papaverinäthylbromid, Eig. Zus. Überführung durch Kalilauge in Äthylhemipinaminsäure, bei längerer Einwirkung in Hemipinsäure und Äthylamin. Const. Guido Goldschmiedt. 339—341.

— s. auch Äthyl-*m*-hemipinimid.

Äthyl-*m*-hemipinimid: Darst. aus *m*-Hemipinsäure und Äthylamin, Schmelzpunkt, Verschiedenheit von Äthylhemipinimid, Identität mit dem Äthylhemipin-*i*-imid. Guido Goldschmiedt und O. Ostersetzer. 775 bis 777.

Äthylidenimid, s. Spermin.

Äthylidenmilchsäure: Über einige Verbindungen derselben. Darst. von Milchsäureäthylester (neben Laktid) aus vorher auf 150° C. erhitzter Milchsäure und Aldehyd oder Metaldehyd, Eig. Zus. Verseifung durch H_2O in Aldehyd und Milchsäure, Theoretisches. Darst. des Anilids,

p- und *o*-Toluids der Milchsäure aus den betreffenden Aminen und Milchsäure oder ihrem Äthylester, Eig. Zus. Rückverwandlung in die Componenten. Robert Leipen, 45—51.

Äthylidenmilchsäure, s. auch Gährungsmilchsäure und Milchsäure.

Äthylkynursäure, s. Äthyloxalylanthranilsäure.

Äthylmetahemipinimid, s. Äthyl-*m*-hemipinimid.

Äthyloxalsäure: Einw. ihres K-Salzes auf α-Amido-*m*-Xylol und ψ-Cumidin. J. Mauthner und W. Suida. 744, 747.

Äthyloxalylanthranilsäure: Bildung. J. Mauthner und W. Suida. 743.

Äthylpapaverinium oxyd: Darst. Eig. Zus. Chlorid, Chloroplatinat, Pikrat, Dichromat. Alfred Stransky. 752—755.

Äthylphtalimid: Bildung bei der Oxydation des Isochinolinäthylbromids. Guido Goldschmiedt. 677—678.

β-Äthylpyridin: Bildung aus Cincholeupon. Zd. H. Skraup. 812—813.

Äthylquercetin: Darst. Zus. Überführung in Acetyläthylquercetin. J. Herzig. 541—542.

Äthylrhamnetin: Darst. Eig. Zus. Verschiedenheit von Äthylquercetin, Acetylproduct. J. Herzig. 556—558.

Alanin: Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 503—504.

Aldehyd: Überf. in Milchsäureäthylidenester. Robert Leipen. 45—46.

***m*-Aldehyd:** Überf. in Milchsäureäthylidenester. Robert Leipen. 45—46.

Alkohol, s. Äthylalkohol.

Alkohole: Methode zum Nachweis freier Alkohole in Wachsarten. Rudolf Benedikt und Ferd. Ulzer. 582.

Allylalkohol: Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 496.

Aluminium: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—930, 943.

Aluminiumchlorid: Über moleculare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst desselben (siehe Kohlenwasserstoffe, aromatische). Julian Schramm. 613—625.

Ameisensäure: Bildung aus Peroxyprotsäure. Richard Maly. 283.

— Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Ameisensäure und Wasser; Möglichkeit einer darauf gegründeten quant. Analyse wässriger Ameisensäure. Richard Přibram. 498—501.

Amide der Kohlensäure: Über die Amide der Kohlensäure im weitesten Sinne des Wortes (s. Kohlensäure). F. Emich. 378—394.

***o*-Amidobenzoësäure,** s. Anthranilsäure.

Amidodicyansäure: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 386.

***p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin,** s. Pseudoflavanilin.

Amido-*p*-Phenylchinolin: Darst. aus Anilin und *p*-Oxychinolin, Eig. Reactionen, Krystallform (v. Lang), Zus. Dampfdichte, Chlorhydrat, Diazotirung, Oxydation zu *p*-Chinolinbenzcarbonsäure uud α-Oxynicotinsäure, Const. H. Weidel u. G. v. Georgievics. 139—146, 154.

p-**Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin:** Darst. durch Condensation von Anilin und *p*-Oxychinolin im O-Strom, Eig. Zus., Chlorhydrat, Sulfat, Acetylproduct, Überführung in *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin, Const. H. Weidel und G. v. Georgievics. 138—140, 146—151, 154.

Amidoresorcindisulfosäure: Darst. Eig. Zus., K-Salz, Überf. in einen Farbstoff durch KNO_2. Ferdinand Ulzer. 1130—1131.

Amidovaleriansäure: Bildung einer Verbindung oder eines Gemenges gleicher Moleküle Leucin und Amidovaleriansäure bei der Einw. von Ätzbaryt auf Peroxyprotsäure. Richard Maly. 280—283.

α-Amido-*m*-Xylol: Überführung in Oxalxylidsäure und Oxalxylid. J. Mauthner und W. Suida. 744, 746.

Amine: Über die Zersetzung aminartiger Stickstoffverbindungen durch dieselben. Einltg. Allgemeines über die Einwirkg. von Aminen (Anilin, *m*-Chloranilin, *p*-Dichloranilin, *p*- und *m*-Nitranilin, *o*-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, Piperidin, Amyl-, Diamyl-, Benzylamin, Anisidin, Phenylhydrazin, Rosanilin) auf Hydrobenzamid: Bildung von NH_3 und Benzylidenderivaten der Amine. Eig. der Benzylidenderivate des Anilins, *m*-Chloranilins (Darst. aus Benzaldehyd), *p*-Dichloranilins (Zus.), *p*-Nitranilins (Zus.), *m*-Nitranilins (Zus.), *o*-Toluidins (Darst. aus Benzaldehyd), α-Naphtylamins (Zus.), β-Naphtylamins. Bildg. des Benzaldipiperyls aus Piperidin und Hydrobenzamid. Einwirkg. von Säureamiden (Valeramid, Benzamid) auf Hydrobenzamid: Bildg. von NH_3, Lophin und anderen Producten. Einwirkg. von Aminen auf Furfuramid unter NH_3-Entwicklung. Einwirkg. von Piperidin auf Säureamide (Acetamid, Valeramid) unter NH_3-Entwicklung; Darst. von Formpiperidid aus Formamid und Piperidin, Eig. Zus. Br. Lachowicz. 695—700.

— **primäre aromatische:** Über die Einwirkung derselben auf Benzil (s. dieses). Franz Xaver Bandrowski. 685—694.

Ammelid: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 389—390.

Ammelin: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3 F. Emich. 388.

— Über eine neue Synthese und die wahrscheinliche Constitution des Ammelins $C_3H_5N_5O$. Synthese des Ammelins (Eig.) aus Harnstoff und Dicyandiamid (daneben Bildung von NH_3 und Biuret; Menge des gebildeten NH_3, Reaktionsgleichung) und aus Cyanursäure und Dicyandiamid. Ausbeuten. Const. des Ammelins als Carbamindicyandiamid oder als Carbonylbiguanid. Gründe für die erstere Auffassung. Verhalten gegen H_2O im Einschmelzrohr (Bildung von NH_3). Const. der Melanurensäure als Dicyandiamidcarbonsäure. A. Smolka und A. Friedreich. 701—707.

Ammoniak: Bildg. aus Peroxyprotsäure mit Ätzbaryt. Richard Maly. 272, 274, 283.

— Einwirkung desselben auf Methyläthylakroleïn (s. dieses). Eduard Hoppe. 634—657.

Ammoniumcarbonat: Einfluss auf das Drehungsvermögen von Traubenzuckerlösungen. Richard Přibram. 404.

Ammoniumsalze: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 38—41.

Amylalkohol, s. Methyläthylcarbincarbinol.

Amylalkoholsulfo- und **-disulfosäure,** s. Oxypentansulfo- und -disulfosäure.

Amylamin, s. Amine.

Amylbenzol: Darst. aus *i*-Amylchlorid, $AlCl_3$ und Benzol, Eig., Verschiedenheit vom *i*-Amylbenzol von Fittig und Tollens, Dibromderivat, Const., Vergleichung mit dem nach Essner aus tertiärem Amylchlorid dargestellten Amylbenzol. Julian Schramm. 621—623.

— tertiäres: Eig., Dibromderivat, Vergleichung mit dem Amylbenzol aus Benzol, *i*-Amylchlorid und $AlCl_3$. Julian Schramm. 622—623.

***i*-Amylbenzol:** Überführung in $\alpha\beta$-Dibrom-*i*-Amylbenzol. Julian Schramm. 622.

— Einwirkg. von Brom. Julian Schramm. 850—851.

Amylchlorid, tertiäres: Darst. Julian Schramm. 623 Anm.

Analyse: Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen (s. Weinsäure). Richard Přibram. 485—504.

— **quantitative:** Über die Verwendung des salzsauren Hydroxylamins in derselben (s. Hydroxylamin). Alexander Lainer. 533—536.

Anhydrooxycamphoronsäuren, s. Oxycamphoronsäuren.

Anilbenzil: Darst. aus Anilin und Benzil, Krystallform, Reactionen, Spaltung in seine Componenten. Franz Xaver Bandrowski. 686—688.

Anilin: Überf. in Milchsäureanilid. Robert Leipen. 48—49.

— Condensation mit *p*-Oxychinolin. H. Weidel und G. v. Georgievics. 138—140, 154.

— Über die Einwirkung desselben auf Chinonphenylimid und Diphenylparazophenylen; Synthese des Dianilidochinonanils und des Azophenins. Einleitung. Einwirkg. von Anilin auf Chinonphenylimid: Bildg. von Dianilidochinonanil (Schmelzp.) und *p*-Oxydiphenylamin. Einwirkg. von Anilin auf Diphenyl-*p*-azophenylen: Bildg. von Azophenin (Eig. Zus. Const.) und Diphenyl-*p*-phenylendiamin (Eig.). Einfluss der Temperatur auf die Azopheninbildung; Bildung von Indulinen aus Azophenin und Anilin bei höherer Temperatur. Ernst v. Bandrowski. 414—420.

— Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$, Einfluss der Substitution auf seine Verbindungsfähigkeit mit $ZnCl_2$, Verhalten gegen $CuSO_4$, Trennung von Methyl- und Dimethylanilin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 512—516.

— Condensation mit Benzil. Franz Xaver Bandrowski. 686—688.

— Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 696.

Anisidin, s. Amine.

Anthranilsäure: Überf. in Phenylglycin-*o*-carbonsäure. J. Mauthner und W. Suida. 728—729.

— Überf. in Oxaniliddi-*o*-carbonsäure und Äthyloxalylanthranilsäure. J. Mauthner und W. Suida, 741—743.

Arsenigsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 32.

Atomgewicht: Darstellbarkeit sämmtlicher Atomgewichte durch eine Formel $\alpha a + \beta b$, worin α und β ganze Zahlen, a und b Atomgewichte der primären Elemente a und b. Anton Grünwald. 959—961.

Azelaïnsäure: Bildg. bei der Oxydation des Schellacks mit $KMnO_4$. Rudolf Benedikt und Edmund Ehrlich. 163—164.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Säuren aus Cottonöl. K. Hazura und A. Grüssner. 203.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls. K. Hazura und A. Grüssner. 482.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren aus Olivenöl. K. Hazura und A. Grüssner. 945.

Azophenin: Über die Einwirkung von Anilin auf Diphenyl-*p*-azophenylen; Synthese des Azophenins. Eig. Zus. Const. desselben; Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute; Überf. in Induline durch Anilin bei höherer Temperatur (s. auch Anilin). Ernst v. Bandrowski. 414—415, 417—420.

Azophenylene, substituirte: Beziehung zu den Saffraninen. Ernst v. Bandrowski. 137.

***p*-Azotoluol,** s. Azotoluole.

Azotoluole: Studie über dieselben. Einleitung. Darstellungsmethoden für *p*-Azotoluol; Darst. aus *p*-Nitrotoluol mit Natronlauge und Zinkstaub (daneben Bildung von Körpern mit den Schmelzp. 109°,75° und 70° und von Hydrazotoluol). Eig., Überf. in Hydrazotoluol (Eig.) und in Tolidin, Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 zu einem bei 132° C. schmelzenden Körper (Eig.). Identität des bei 70° schmelzenden Körpers mit dem β-Azoxytoluol von Melms und Petriew. Identität des bei 75° schmelzenden Körpers mit dem durch Oxydation des *p*-Azotoluols mit HNO_3 erhaltenen Azoxytoluol, Eig., Theoretisches. Eig. des bei 70° schmelzenden Azoxytoluols, Krystallform (V. v. Zepharovich), Überführung in zwei bei 85° und bei 57—58° schmelzende Bromderivate. Überführung des Azoxytoluols (Schmelzp. 75°) in ein Monobromderivat (Schmelzp. 92°, Eig.) und ein zweites bei 57° schmelzendes Product. Einwirkg. von Brom auf *p*-Azotoluol: Bildung von *o*-Brom-*p*-azotoluol (Eig. Zus. Nitroproduct, Monosulfosäure [Const.], Überführung der letzteren in *m*-Brom-*p*-Toluidin [CH_3 als 1] und *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure), *m*-Brom-*p*-azotoluol (Eig. Zus. Nitroproduct, Monosulfosäure [Const.], Überf. der letzteren in *o*-Brom-*p*-Toluidin und *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure [CH_3 als 1]) und einem Dibrom-*p*-azotoluol (Schmelzp.). Kritik der Angaben von Petriew über Nitrirung des *p*-Azotoluols. Einwirkg. von rauchender HNO_3 auf dasselbe, Bildg. von

α- und β-Trinitro-*p*-Azotoluol und von Dinitro-*p*-Azotoluol. Eig. des α-Trinitro-*p*-Azotoluols, Krystallform (V. v. Zepharovich), Zus., Überführung in Nitrolsäuren und Amidokörper. Eig. des β-Trinitro-*p*-azotoluols, Zus., Einwirkg. von Reagentien. Eig. des Dinitro-*p*-azotoluols. Zus., Überf. in Triamidotoluol, Verhalten gegen H_2SO_4. Einwirkg. von Eisessig und HNO_3 auf *p*-Azotoluol: Bildg. des bei 75° schmelzenden Azoxytoluols (Eig. Zus.) und eines Nitroproducts. Darst. eines Mononitro-*p*-azotoluols, Eig., Reduction. Nitrirung des α-Trinitro-*p*-azotoluols zu Tetranitro-*p*-azotoluol; Eig. desselben, Zus., mögliche Identität mit dem Trinitroazoxytoluol (Schmelzp. 201°) von Petriew, Krystallform (V. v. Zepharovich), Sulfosäure. Überf. des Mononitro-*p*-azotoluols in das Dinitro-*p*-azotoluol mit kalter HNO_3 (mit warmer entsteht ein anderes Nitroproduct), des Dinitroproducts in α-Trinitro-*p*-azotoluol, des β-Trinitroproducts in das beschriebene Tetranitro-*p*-azotoluol. J. V. Janovsky. 828—841.

β-Azoxytoluol: Bildg. aus *p*-Nitrotoluol, Eig. Krystallform (V. v. Zepharovich), Bromderivate. J. V. Janovsky. 829—832.

***p*-Azoxytoluol:** Bildg. aus *p*-Nitrotoluol und aus *p*-Azotoluol, Eig., Theoretisches, Zus., Bromderivate. J. V. Janovsky. 829—832, 839.

B.

Bacillen des *Erythema nodosum:* Über die chemische Zusammensetzung derselben. Einleitg. Verhalten auf Nährlösungen, chemische Zusammensetzung, Fehlen von Ptomainen. V. Bovet. 1154—1157.

***Bacillus pyocyaneus*:** Eig., Verhalten auf Nährböden, Bildg. v. Pyocyanin, Pyoxanthose und einem dritten Farbstoff durch denselben in Nährgelatine. James Kunz. 364—368.

— ***strumitis*** Tavel: Eig., Bildg. von CO_2 und Gährungsmilchsäure bei der Züchtung desselben auf dextrosehaltiger Fleischwasserpeptongelatine, Bildg. derselben Körper und von Bernsteinsäure bei der Züchtung in einer mit $CaCO_3$ versetzten Pepton-Kochsalz-Traubenzuckerlösung; Verhalten auf Milch. James Kunz. 361—364.

Bacterium phosphorescens: Eig., Verhalten auf Nährböden, Bedingungen für das Leuchtvermögen. James Kunz. 368—372.

Bakterien, leuchtende, s. Spaltpilze.

Bakteriologie: Bakteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten (s. Spaltpilze). James Kunz. 361—377.

Baryumchlorid: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Baryumthiosulfat: Doppelsalz mit Cuprothiosulfat. G. Vortmann. 177—178.

Base $C_9H_{17}NO_2$, s. Cincholeupon.

Base $C_{12}H_{19}N$: Bildg. bei der Einwirkg. von NH_3 auf Methyläthylakroleïn, Eig. Zus. Platindoppelsalz (Krystallform [Rudolf Köchlin]), Golddoppelsalz. Eduard Hoppe. 641—643, 651—656.

— **$C_{13}H_{13}NO_2$**, s. Golddoppelsalz $C_{13}H_{16}NO_2AuCl_3$.

Basen, organische: Über die Verbindung derselben mit den Salzen der schweren Metalle. Allgemeines über Darst., Eig. und Zus. dieser Verbindungen. Verhalten der organischen Stickstoffverbindungen gegen Zinkchlorid. Darst. Eig. Zus. der Verbindungen von $ZnCl_2$ mit Anilin (Einfluss der Substitution auf die Verbindungsfähigkeit desselben), *o*- und *p*-Toluidin, unsymmetrischem *m*-Xylidin; Methyl- und Dimethylanilin, sowie alle im Amid substituirten Anilinabkömmlinge verbinden sich nicht mit $ZnCl_2$. Verhalten von Anilin, Methyl- und Dimethylanilin gegen Kupfersulfat, Trennung derselben mittelst $ZnCl_2$ und $CuSO_4$, Darst., Eig. Zus. der Verbindung von Methylanilin mit $CuSO_4$ und CuO. Verhalten von α- und β-Naphtylamin gegen $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $HgCl_2$ und $Hg_2(NO_3)_2$; Darst. Eig. und Zus. der Verbindung von β-Naphtylamin mit $CuSO_4$. Darst. Eig. und Zus. der Verbindungen von $ZnCl_2$ mit Pyridin und α-Pikolin, sowie der Verbindung von $ZnCl_2$ und ZnO mit Piperidin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 510—517.

Basicität von Säuren: Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung derselben (s. Säuren). Fritz Fuchs. 1132—1141.

— — Anwendbarkeit der Methode des Verf. zur Bestimmung derselben bei Oxysäuren. Fritz Fuchs. 1144—1147.

Baumwollsamenöl, s. Cottonölsäure.

Behensäure, s. Dioxybehensäuren.

Benzaldipiperyl: Darst. aus Piperidin und Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 698.

Benzamid, s. Säureamide.

Benzhydrylessig-*o*-carbonsäureanhydrid: Bildg. bei der Behandlung von Zimmt-*o*-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und bei der Oxydation des β-Naphtols. Eig. Schmelzp., Const. Identität mit der Säure von Gabriel und Michael. Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt. 529—531.

Benzil: Über die Einwirkg. von primären aromatischen Aminen auf dasselbe. Einleitg. Allgemeines üb. den Verlauf der Reaction. Condensation von Benzil mit Anilin zu Anilbenzil (Krystallform, Reactionen, Spaltung in seine Componenten), mit *o*-Toluidin zu *o*-Tolilbenzil (Eig. Zus.), mit *p*-Toluidin zu *p*-Tolilbenzil (Eig. Zus., Reactionen, Spaltung in seine Componenten) und Di-*p*-Tolilbenzil (Eig. Zus.), mit α-Naphtylamin zu α-Naphtilbenzil (Eig. Zus.) und Di-α-Naphtilbenzil (Eig. Zus.). Condensation von *o*-Toluidin mit Benzoïn zu *o*-Tolilbenzoïn (Eig. Zus.). Zusammenfassung. Franz Xaver Bandrowski. 685—694.

Benzochinon, s. Chinon.

Benzoësäure: Bildg. aus Peroxyprotsäure und Oxyprotsulfosäure. Richard Maly. 282—283.

Benzoësäure: Bildg. bei der Oxydation des Isochinolins, sowie seiner Benzylchlorid- und Phenacylbromidverbindung. Guido Goldschmiedt. 683—684.

Benzoïn: Condensation mit *o*-Toluidin zu *o*-Tolilbenzoïn. Franz Xaver Bandrowski. 693.

Benzol: Erklärung seiner Bildg. aus Oxyprotsulfosäure durch Zersetzung der zuerst gebildeten Benzoësäure. Richard Maly. 283. (Anm.)

— Über die Einwirkg. von Schwefelsäure auf Bromderivate desselben. Einleitg. Conc. H_2SO_4 wirkt auf *p*-Dibrombenzol und *s*-Tribrombenzol in der Kälte oder bei 100° nicht ein. Bestätigung der früher bei der Einwirkg. von H_2SO_4 auf *s*-Tribrombenzol erhaltenen Resultate. J. Herzig. 586—588.

— Einwirkg. von *i*-, tertiärem und *n*-Butylchlorid, dann von *i*-Amylchlorid auf dasselbe bei Gegenwart von $AlCl_3$. Julian Schramm. 615—625.

Benzoylcholesterin, s. Cholesterin.

Benzoylcubebin, s. Cubebin.

Benzylamin: Bildg. aus Benzylhemipin-*i*-imid. Guido Goldschmiedt. 336—337.

— s. auch Amine.

Benzylhemipinaminsäure: Bildg. aus Benzylhemipin-*i*-imid, Eig., Zus., Rückverwandlung in das Imid, Salze (K, Ag, Pb, Ca), Const. Guido Goldschmiedt. 334—338.

Benzylhemipin-*i*-imid: Bildg. bei der Oxydation von Papaverinbenzylchlorid, Eig. Zus., Überführung durch Kalilauge in Benzylhemipinaminsäure (Rückbildung daraus), durch längeres Kochen mit KHO in Hemipinsäure und Benzylamin. Const. Guido Goldschmiedt. 330—332, 334—338.

Benzylidenanilin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 696.

Benzyliden-*m*-chloranilin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 697.

Benzyliden-*p*-dichloranilin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 697.

Benzylidendipiperidid, s. Benzaldipiperyl.

Benzyliden-α-naphtylamin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 698.

Benzyliden-β-naphtylamin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 698.

Benzyliden-*m*-nitranilin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 697.

Benzyliden-*p*-nitranilin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 697.

Benzyliden-*o*-Toluidin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 698.

Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd oder -oxyd, s. Papaveraldin.

Benzylpapaveriniumoxyd: Darst. Eig. Zus. Chlorid, Dichromat, Pikrat. Alfred Stransky. 756—758.

Benzylphtalimid: Bildg. aus *i*-Chinolinbenzylchlorid. Guido Goldschmiedt. 359.

— Bildg. bei der Oxydation des *i*-Chinolinbenzylchlorids. Guido Goldschmiedt. 679.

Base $C_{12}H_{19}N$: Bildg. bei der Einwirkg. von NH_3 auf Methyläthylakroleïn, Eig. Zus. Platindoppelsalz (Krystallform [Rudolf Köchlin]), Golddoppelsalz. Eduard Hoppe. 641—643, 651—656.

— **$C_{13}H_{13}NO_2$**, s. Golddoppelsalz $C_{13}H_{16}NO_2AuCl_3$.

Basen, organische: Über die Verbindung derselben mit den Salzen der schweren Metalle. Allgemeines über Darst., Eig. und Zus. dieser Verbindungen. Verhalten der organischen Stickstoffverbindungen gegen Zinkchlorid. Darst. Eig. Zus. der Verbindungen von $ZnCl_2$ mit Anilin (Einfluss der Substitution auf die Verbindungsfähigkeit desselben), *o*- und *p*-Toluidin, unsymmetrischem *m*-Xylidin; Methyl- und Dimethylanilin, sowie alle im Amid substituirten Anilinabkömmlinge verbinden sich nicht mit $ZnCl_2$. Verhalten von Anilin, Methyl- und Dimethylanilin gegen Kupfersulfat, Trennung derselben mittelst $ZnCl_2$ und $CuSO_4$, Darst., Eig. Zus. der Verbindung von Methylanilin mit $CuSO_4$ und CuO. Verhalten von α- und β-Naphtylamin gegen $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $HgCl_2$ und $Hg_2(NO_3)_2$; Darst. Eig. und Zus. der Verbindung von β-Naphtylamin mit $CuSO_4$. Darst. Eig. und Zus. der Verbindungen von $ZnCl_2$ mit Pyridin und α-Pikolin, sowie der Verbindung von $ZnCl_2$ und ZnO mit Piperidin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 510—517.

Basicität von Säuren: Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung derselben (s. Säuren). Fritz Fuchs. 1132—1141.

— — Anwendbarkeit der Methode des Verf. zur Bestimmung derselben bei Oxysäuren. Fritz Fuchs. 1144—1147.

Baumwollsamenöl, s. Cottonölsäure.

Behensäure, s. Dioxybehensäuren.

Benzaldipiperyl: Darst. aus Piperidin und Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 698.

Benzamid, s. Säureamide.

Benzhydrylessig-*o*-carbonsäureanhydrid: Bildg. bei der Behandlung von Zimmt-*o*-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und bei der Oxydation des β-Naphtols. Eig. Schmelzp., Const. Identität mit der Säure von Gabriel und Michael. Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt. 529—531.

Benzil: Über die Einwirkg. von primären aromatischen Aminen auf dasselbe. Einleitg. Allgemeines üb. den Verlauf der Reaction. Condensation von Benzil mit Anilin zu Anilbenzil (Krystallform, Reactionen, Spaltung in seine Componenten), mit *o*-Toluidin zu *o*-Tolilbenzil (Eig. Zus.), mit *p*-Toluidin zu *p*-Tolilbenzil (Eig. Zus., Reactionen, Spaltung in seine Componenten) und Di-*p*-Tolilbenzil (Eig. Zus.), mit α-Naphtylamin zu α-Naphtilbenzil (Eig. Zus.) und Di-α-Naphtilbenzil (Eig. Zus.). Condensation von *o*-Toluidin mit Benzoïn zu *o*-Tolilbenzoïn (Eig. Zus.). Zusammenfassung. Franz Xaver Bandrowski. 685—694.

Benzochinon, s. Chinon.

Benzoësäure: Bildg. aus Peroxyprotsäure und Oxyprotsulfosäure. Richard Maly. 282–283.

Benzoësäure: Bildg. bei der Oxydation des Isochinolins, sowie seiner Benzylchlorid- und Phenacylbromidverbindung. Guido Goldschmiedt. 683—684.

Benzoïn: Condensation mit *o*-Toluidin zu *o*-Tolilbenzoïn. Franz Xaver Bandrowski. 693.

Benzol: Erklärung seiner Bildg. aus Oxyprotsulfosäure durch Zersetzung der zuerst gebildeten Benzoësäure. Richard Maly. 283. (Anm.)

— Über die Einwirkg. von Schwefelsäure auf Bromderivate desselben. Einleitg. Conc. H_2SO_4 wirkt auf *p*-Dibrombenzol und *s*-Tribrombenzol in der Kälte oder bei 100° nicht ein. Bestätigung der früher bei der Einwirkg. von H_2SO_4 auf *s*-Tribrombenzol erhaltenen Resultate. J. Herzig. 586—588.

— Einwirkg. von *i*-, tertiärem und *n*-Butylchlorid, dann von *i*-Amylchlorid auf dasselbe bei Gegenwart von $AlCl_3$. Julian Schramm. 615—625.

Benzoylcholesterin, s. Cholesterin.

Benzoylcubebin, s. Cubebin.

Benzylamin: Bildg. aus Benzylhemipin-*i*-imid. Guido Goldschmiedt. 336—337.

— s. auch Amine.

Benzylhemipinaminsäure: Bildg. aus Benzylhemipin-*i*-imid, Eig., Zus., Rückverwandlung in das Imid, Salze (K, Ag, Pb, Ca), Const. Guido Goldschmiedt. 334—338.

Benzylhemipin-*i*-imid: Bildg. bei der Oxydation von Papaverinbenzylchlorid, Eig. Zus., Überführung durch Kalilauge in Benzylhemipinaminsäure (Rückbildung daraus), durch längeres Kochen mit KHO in Hemipinsäure und Benzylamin. Const. Guido Goldschmiedt. 330—332, 334—338.

Benzylidenanilin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 696.

Benzyliden-*m*-chloranilin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 697.

Benzyliden-*p*-dichloranilin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 697.

Benzylidendipiperidid, s. Benzaldipiperyl.

Benzyliden-α-naphtylamin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 698.

Benzyliden-β-naphtylamin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 698.

Benzyliden-*m*-nitranilin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 697.

Benzyliden-*p*-nitranilin: Darst. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 697.

Benzyliden-*o*-Toluidin: Darst. Eig. Br. Lachowicz. 698.

Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd oder -oxyd, s. Papaveraldin.

Benzylpapaveriniumoxyd: Darst. Eig. Zus. Chlorid, Dichromat, Pikrat. Alfred Stransky. 756—758.

Benzylphtalimid: Bildg. aus *i*-Chinolinbenzylchlorid. Guido Goldschmiedt. 359.

— Bildg. bei der Oxydation des *i*-Chinolinbenzylchlorids. Guido Goldschmiedt. 679.

Bernsteinsäure: Bildg. derselben in zuckerhaltigen Nährböden durch den *Bacillus strumitis* Tavel und den Koch'schen Kommabacillus. James Kunz. 363—364, 377.

Biguanid: Darst. A. Smolka und A. Friedreich. 228—229.

— Über eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate des Phenylbiguanids. Bisherige Darstellungsmethoden. Darst. des Biguanids, des Äthyl- und Phenylbiguanids aus Dicyandiamid und NH_4Cl, beziehungsweise Äthylamin- und Anilinchlorhydrat in alkoholischer Lösung. Reaction des Phenylbiguanids mit $CHCl_3$ und KHO. Darst. Eig. Zus. des Phenylbiguanidkupfers (Chlorhydrat, Sulfat, Chromat), Phenylbiguanidnickels (Chlorhydrat, Sulfat) und Phenylbiguanidkobalts (Chlorhydrat, Sulfat). Allgemeines Verhalten der Metallverbindungen des Phenylbiguanids. A. Smolka und A. Friedreich. 227—241.

Bilirubin: Formel desselben. Ähnlichkeiten mit Hämatoporphyrin. M. Nencki und N. Sieber. 127—130.

Bindungswechsel: Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen (II. Mittheilung). Reinigung des Phloroglucins nach Will. Zus. des aus Phloroglucin, KHO und C_2H_5J entstehenden in Kali unlöslichen Öls; Überf. desselben in Tetraäthylphloroglucin, bisecund. Pentaäthylphloroglucin und secundäres Hexaäthylphloroglucin durch Kochen mit JH. Eig. Zus. des Tetraäthylphloroglucins, Krystallform (Köchlin), Basicitätsbest., Äthyläther, Acetylproduct, Verhalten gegen $KMnO_4$, Const., Theoretisches, Überf. in Bromtetraäthylphloroglucin (Verhalten desselben gegen Brom). Best. der Basicität des bisecundären Pentaäthylphloroglucins, Acetylirung, Zersetzung beim längeren Stehen, Verhalten gegen $KMnO_4$ und gegen Brom, Theoretisches. Reinigung des secundären Hexaäthylphloroglucins, Eig. Zus. Const. Theoretisches. Verhalten des Pentaäthylphloroglucins gegen Hydroxylamin. Zus. des kaliunlöslichen Öls aus Phloroglucin, Jodäthyl und Kali. J. Herzig und S. Zeisel. 882—899.

— s. auch Desmotropie.

Biuret: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 385—386, 392.

— Bildg. aus dem Körper $C_2H_8N_3PS_2O_2$. Carl v. Kutschig. 411—412.

— Bildg. A. Smolka und A. Friedreich. 701.

Biuretdicyanamid: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 388—389.

Blei: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—930, 943.

Bleinitrat: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Blut: Verhalten bei der Einspritzung in das subcutane Bindegewebe, Verhalten der rothen Blutkörperchen im kreisenden Blut. J. Latschenberger. 55—92.

Blutfarbstoff: Die Bildung des Gallenfarbstoffes aus demselben (s. Gallenfarbstoff). J. Latschenberger. 52—92.

Blutfarbstoff, s. auch Hämatoporphyrin.

Borsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 31—33.

Brassidinsäure: Oxydation zu einer Dioxybehensäure. K. Hazura. 469.

Brechungsexponenten trüber Medien: Über dieselben; vorläufige Mittheilung. Bereitung der Emulsionen, Eig. Brechungsexponenten der Emulsionen von Schellack, Mastix und Guajak in Weingeist, sowie der durch Kochen von Filtrirpapier mit H_2SO_4 erhaltenen; dieselben sind grösser als die der reinen Flüssigkeit. A. Haschek. 900—902.

Brenzkatechin, s. Phenole.

Brom: Einwirkg. auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Julian Schramm. 842—853.

Bromäthyläpfelsäure: Nichtbildung ihres Äthylesters aus Dibrombernsteinsäureäther mit Na-Äthylat. Gustav Pum. 446—449.

es-**Brom-*i*-amylbenzol:** Darst. Eig. Zus., Oxydation zu *p*-Brombenzoësäure. Julian Schramm. 850.

ex-**Brom-*i*-amylbenzol:** Bildg. Überführung in *ex*-Dibrom-*i*-amylbenzol. Julian Schramm. 850—851.

m-**Brom-*p*-azotoluol:** Darst. Eig. Zus. Nitroproduct, Monosulfosäure. Const. J. V. Janovsky. 832—835.

o-**Brom-*p*-azotoluol:** Darst. Eig. Zus. Nitroproduct, Monosulfosäure. Const. J. V. Janovsky. 832—835.

m-**Brom-*p*-azotoluol-*o*-sulfosäure:** Bildg. Const. Überf. in *o*-Brom-*p*-Toluidin (CH_3 als 1) und *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure. J. V. Janovsky. 833—835.

o-**Brom-*p*-azotoluol-*m*-sulfosäure:** Darst. Const. Überf. in *m*-Brom-*p*-Toluidin (CH_3 als 1) und *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure. J. V. Janovsky. 833—834.

Brom-*p*-azoxytoluole: Bildg. Eig. J. V. Janovsky. 832.

p-**Brombenzoësäure:** Bildg. aus Brom-*i*-butylbenzol, secundärem *es*-Brombutylbenzol und *es*-Brom-*i*-amylbenzol. Julian Schramm. 846—848, 850.

Brom-*i*-butylbenzol: Darst. Eig. Zus. Oxydation zu *p*-Brombenzoësäure. Julian Schramm. 846—847.

es-**Brombutylbenzol** aus secundärem Butylbenzol: Darst. Eig. Zus. Oxydation zu *p*-Brombenzoësäure. Julian Schramm. 847—848.

es-**Brombutylbenzol,** tertiäres: Darst. Eig. Zus., Verhalten gegen Oxydationsmittel, Unempfindlichkeit gegen Brom im Sonnenlicht. Julian Schramm. 848—850.

Brombutylbenzole: Darst. Eig. Julian Schramm. 617.

Bromcholesterylacetat, s. Cholesterin.

Bromcitracon-α-Bromnaphtil: Darst. Eig. Zus. Krystallform (K. Vrba), Zerlegung durch KHO unter Bildung von Monobrom-α-Naphtylamin. Th. Morawski und M. Gläser. 290—294.

Bromcitracon-β-Bromnaphtil: Darst. Eig. Zus. Spaltung durch KHO unter Bildg. von Monobrom-β-Naphtylamin. Th. Morawski und M. Gläser. 290—295.

Bromderivate des Benzols: Über die Einwirkg. von Schwefelsäure auf dieselben (s. Benzol). J. Herzig. 586—588.

Bromfumarsäure, s. Brommaleïnsäure.

Brommaleïnsäure: Bildg. ihres Äthyläthers (vielleicht Bromfumarsäureäther?) aus Dibrombernsteinsäureäther. Gustav Pum. 446—448.

Bromnaphtylamin, s. Monobrom-α- und -β-Naphtylamin.

Bromnitro-*p*-azotoluole: Darst. Eig. J. V. Janovsky. 835.

***o*-Brom-*i*-propylbenzol:** Bildg. aus *i*-Propylbenzol, Siedepunkt. Julian Schramm. 843—845.

***p*-Brom-*i*-propylbenzol:** Darst. aus *i*-Propylbenzol, Siedepunkt. Julian Schramm. 843—844.

Bromtetraäthylphloroglucin: Darst. Verhalten gegen Brom. Theoretisches. J. Herzig und S. Zeisel. 889—892.

***m*-Brom-*p*-Toluidin:** Bildg. J. V. Janovsky. 834.

***o*-Brom-*p*-Toluidin:** Bildg. J. V. Janovsky. 834—835.

Bromtrimethylphloroglucin, bisecundäres: Darst. Eig. Otto Margulies. 1050.

***i*-Butenylbenzol:** Bildg. eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes bei der Destillation des Reactionsproductes von der Einwirkg. des Broms auf *i*-Butylbenzol im Sonnenlicht, welcher mit dem *i*-Butenylbenzol von Perkin wahrscheinlich nicht identisch ist. Julian Schramm. 847.

Butter, s. Kuhbutterfett.

Buttersäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 37.

— Bildg. aus Peroxyprotsäure (?). Richard Maly. 283.

***n*-Buttersäure:** Einfluss derselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 501—502.

Butylacetat: Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 497.

***i*-Butylalkohol:** Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 496—497.

***i*-Butylbenzol:** Darst. Eig. Bromproduct. Julian Schramm. 616—618.

— Einwirkg. von Brom. Julian Schramm. 846—847.

Butylbenzol, secundäres: Darst. aus *n*-Butylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ und aus α-Phenylbromäthyl, C_2H_5J und Natrium, Eig. Zus. Bromproduct, Verschiedenheit von *n*-Butylbenzol, Oxydation zu Acetophenon und Benzoësäure. Julian Schramm. 619—621.

— — Einwirkg. von Brom. Julian Schramm. 847—848.

— **tertiäres:** Darst. aus *i*- oder tertiärem Butylchlorid, Benzol und $AlCl_3$. Eig. Zus. Bromproduct. Julian Schramm. 615—619.

— — Einwirkg. von Brom. Julian Schramm. 848—850.

***i*-Butylchlorid:** Einwirkg. desselben auf Benzol mit $AlCl_3$, Einwirkg. von $AlCl_3$ auf dasselbe. Julian Schramm. 615—618, 624—625.

n-Butylchlorid: Darst. Überführung in secundäres Butylbenzol. Julian Schramm. 619—620.

Butylchlorid, tertiäres: Darst. Überführung in tertiäres Butylbenzol. Julian Schramm. 618—619.

i-Butylen: Bildg. Julian Schramm. 615.

Butyloxamid: Darst. durch Oxydation des Oxalbutylbutylins. Eig. Zus. Josef Rieger. 609.

n-Butyraldehyd: Überführung in Glyoxalbutylin. Josef Rieger. 603.

C.

Cadmium: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—930.

— Spectralanalyse desselben (s. Spectralanalyse). Anton Grünwald. 956—1034.

Cadmiumnitrat: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Calciumchlorid: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Calciumoxalat: Trennung von Tricalciumphosphat. Ernst Brücke. 35.

Calciumsalze: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 35—36, 40—41.

Camphoronsäure: Überführung in α- und β-Oxycamphoronsäure und deren Anhydride durch Brom. J. Kachler und F. V. Spitzer. 708—711, 725—726.

Capronaldehyd, sulfonirter, s. Capronaldehydsulfosäure.

Capronaldehydsulfosäure: Bildung bei der Einwirkung von SO_2 auf Methyläthylacroleïn und beim Erhitzen der wässerigen Lösung von Oxyhexandisulfosäure. Eig. Zus. ihres Ba-Salzes. Oxydation zu Sulfocapronsäure. Reduction zu sulfonirtem Hexylalkohol. Const. Eugen Ludwig. 661—667, 670—674.

Capronsäure, normale: Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze derselben. Methode. Darst. Eig. und Wasserlöslichkeit des Ag-, Ca- und Ba-Salzes. Paul Keppich. 589—596.

Capronsulfosäure: Darst. durch Oxydation von Oxyhexandisulfosäure oder Capronaldehydsulfosäure mit Br und H_2O, Eig.; Eig. und Zus. ihres Ba-, Ca- und Ag-Salzes, Const. Eugen Ludwig. 666—669, 673.

Carbamindicyandiamid, siehe Ammelin.

Carbazol: Bildg. aus Strychnin. Beziehung zum Indol. W. F. Loebisch und H. Malfatti. 626—633.

Carbonylbiguanid, s. Ammelin.

Caseïn: Unterschied zwischen der Glutaminsäurebildung aus Eiweiss und Caseïn. Richard Maly. 279—280.

Cellulose: Bereitung einer Emulsion aus derselben durch Kochen mit conc. H_2SO_4, Brechungsexponent derselben. A. Haschek. 900—902.

Cerylalkohol: Vorkommen im Schellackwachs. Eig. Zus. seines Acetats. Rudolf Benedikt und Ferd. Ulzer. 580—584.

Chinaalkaloide: Zur Constitution derselben. (I. Mittheilung.) Das Cinchonin (s. dieses). Zd. H. Skraup. 783—827.

Chinaldinsäure: Bildung aus Pseudoflavenol, aus Pseudoflavolin und aus dem Condensationsproduct von Chinolin und *m*-Toluidinchlorhydrat. H. Weidel und M. Bamberger. 108, 113.

Chinolin: Studien über Reactionen desselben. II. Abhandlung. Einleitung. Einwirkung eines Sauerstoffstromes auf ein erhitztes Gemisch von Chinolin und salzsaurem *o*-Toluidin bei Gegenwart von platinirtem Asbest, Bildung von Pseudoflavanilin (*p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin) neben wenig nicht näher untersuchten anderen Producten. Reinigung des Pseudoflavanilins, Isomerie mit dem Flavanilin, Eig. Zus., Chlorhydrate, Platindoppelsalz, Acetylverbindung. Überführung des Pseudoflavanilins in Pseudoflavenol (*p*-Oxy-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin) durch KNO_2 und HCl (Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Acetylproduct); als Nebenproducte entstehen Mononitropseudoflavenol (Eig. Zus.) und Oxypseudoflavenol (Eig. Zus.). Oxydation des Pseudoflavenols zu Chinaldinsäure. Destillation des Pseudoflavenols mit Zinkstaub: Bildung von *o*-Kresol, Chinolin und Pseudoflavolin (Eig. Zus. Platindoppelsalz, Oxydation zu Chinaldinsäure). Reduction des Pseudoflavenols mit Zinn und HCl zu (Tetra-?) Hydropseudoflavenolchlorhydrat; Eig. des letzteren, Überführung in α-Oxy-*i*-phtalsäure, *p*-Oxybenzoesäure und wenig Salicylsäure durch Kalischmelze. Constitution des Pseudoflavanilins und Pseudoflavenols. Verhalten der Gemische von Chinolin mit salzsaurem *m*- oder *p*-Toluidin bei der Einwirkung von Sauerstoff: im ersteren Fall Bildung eines Condensationsproductes, welches zu Chinaldinsäure oxydirt werden kann, im letzteren Bildung von Harzen. Zusammenfassung. H. Weidel und M. Bamberger. 99—114.

— Nichtbildung aus Papaverin. Guido Goldschmiedt. 346—347.

***i*-Chinolin,** siehe Isochinolin.

***p*-Chinolinbenzcarbonsäure:** Bildung bei der Oxydation von Amido-*p*-Phenylchinolin. H. Weidel und G. v. Georgievics. 144—145.

Chinolinderivate: Verhalten im Thierkörper. S. Królikowski und M. Nencki. 208—216.

Chinolinsäure: Bildg. durch Oxydation der Dithio-*o*-Oxychinolincarbonsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 299.

Chinon: Bildg. aus Chinonphenylimid und aus Chinon-*p*-Tolylimid. Ernst v. Bandrowski. 135, 136.

— Einwirkung auf Piperidin unter Bildung von Dipiperylchinon und Hydrochinon. Theoretisches über die Einwirkg. von Pyrrol und Aminen auf Chinon. Br. Lachowicz. 506—508.

Chinonimid: Über Derivate desselben. Einleitg. Reinigung des *p*-Oxydiphenylamins. Oxydation desselben mit HgO zu Chinonphenylimid

(Eig. Zus. Überführung in Chinon). Oxydation des *p*-Oxy-*p*-Tolylphenylamins zu Chinon-*p*-Tolylimid (Eig. Zus. Überführung in Chinon). Oxydation des Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamins zu Di-*p*-tolyl-*p*-azophenylen. Beziehungen zwischen den substituirten Chinonimiden und Azophenylenen einerseits, den Indophenolen, Indoanilinen und Saffraninen andererseits. Ernst v. Bandrowski. 133—137.

Chinonphenylimid: Darst. Eig. Zus. Überführung in Chinon. Ernst v. Bandrowski. 134—135.

— Über die Einwirkung von Anilin auf dasselbe; Synthese des Dianilidochinonanils (Schmelzp.); daneben Bildg. von *p*-Oxydiphenylamin (s. auch Anilin). Ernst v. Bandrowski. 414—417.

Chinon-*p*-tolylimid: Darst. Eig. Zus. Überführung in Chinon. Ernst v. Bandrowski. 135—136.

***m*-Chloranilin:** Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 697.

Chloressigsäure: Überführung in Phenylglycin-*o*-Carbonsäure, in Glycocoll und in Glycolsäure. J. Mauthner und W. Suida. 728—729, 732—735.

Chloride: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 38, 41.

— Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931—932.

Chlormaleïnsäure: Überführung ihres Methyl- und Äthylesters in die entsprechenden Acetylendicarbonsäurester. Gustav Pum. 449.

Choleglobine, siehe Gallenfarbstoff.

Cholera asiatica, siehe Kommabacillen, Koch'sche.

Cholesterin: Beiträge zur Kenntniss desselben. Einleitung, Schmelzp., Literatur über das Moleculargewicht, Untauglichkeit des Benzoats zu seiner Best. Darst. des Bromcholesterylacetats, Eig. Zus., Const. als Dibromadditionsproduct. Zus. des Cholesterins aus Gallensteinen; Wahrscheinlichkeit, dass Cholesterine verschiedener Abstammung Homologe oder Gemenge von Homologen sind. Darst. des Cholesterylacetats, Eig. Krystallform (v. Zepharovich), Trimorphismus (Lehmann), Verhalten beim Erhitzen und beim Kochen mit Wasser, Farbenerscheinungen. Krystallform des Bromcholesterylacetats (v. Zepharovich), Eig., Zersetzung durch Licht unter BrH-Entwicklung, Rückverwandlung in Cholesterin durch Na-Amalgam, Einwirkg. von KHO. Darst. des Cholesterylbenzoats, Krystallform (v. Zepharovich), Schmelzp., Farbenerscheinungen, Trimorphismus (Lehmann), Verhalten gegen KHO und beim Erhitzen. Farbenerscheinungen beim Benzoat des Hydrocarotins, Unterscheidung von Cholesterin und Hydrocarotin. Darst. des Natriumcholesterylats, Eig., Verhalten gegen CO_2. Darst. eines Nitrocholesterins, Eig., Oxydation mit $KMnO_4$. Friedrich Reinitzer. 421—441.

Cholesterylverbindungen, siehe Cholesterin.

Cincholeupon $C_9H_{17}NO_2$: Abscheidung aus dem bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden Syrup. Eig. Zus. Krystallform (K. Lippitsch) des Chlorhydrats, Sulfat, Gold-, Platin- und Queck-

silberdoppelsalz; Eig. der freien Base. Drehungsvermögen des Chlorhydrats, Verhalten gegen Reagentien, Oxydation mit Chromsäure zu Cincholeuponsäure. Überführung in β-Äthylpyridin durch Zinkstaub, in Acetylcincholeupon durch Essigsäureanhydrid, in Nitrosocincholeupon (neben einer Säure) durch Nitrite und HCl; Rückbildung aus dem Nitrosoproduct. Einwirkg. von CH_3J und C_2H_5J auf die freie Base (Eig. Zus. des Dimethylcincholeupongoldchlorhydrats). Const. Theoretisches. Zd. H. Skraup. 785, 801—818, 822—825.

Cincholeuponsäure: Abscheidung aus dem bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden Syrup als Bleisalz, Eig. und Zus. desselben und der freien Säure, Verhalten gegen Reagentien. Einwirkg. von C_2H_5J auf das Bleisalz. Überführung in Acetylcincholeuponsäure durch Essigsäureanhydrid, in Pyridin und ein Homologes desselben (wahrscheinlich Pikolin) neben einem Harz durch Zinkstaub, in Nitrosocincholeuponsäure (neben mehreren nicht näher untersuchten Säuren) durch $NaNO_2$ und HCl. Darst. des Chlorhydrats der Cincholeuponsäure aus dem Nitrosoderivat, Eig. Krystallform (K. Lippitsch), Zus. Drehungsvermögen; Überführung des Chlorhydrats in krystallisirte Cincholeuponsäure durch Ag_2O. Eig. der letzteren, Zus. Basicität, Verhalten gegen Benzoylchlorid, Krystallform (K. Lippitsch), Const. Bildg. bei der Oxydation des Cincholeupons. Theoretisches. Zd. H. Skraup. 784—802, 811, 822—827.

Cinchomeronsäure: Bildg. aus Dimethoxyl-*i*-chinolin. Guido Goldschmiedt. 344—346.

***i*-Cinchomeronsäure:** Bildg. aus dem Parvolin aus Methyläthylakroleïn. Eduard Hoppe. 646—651.

Cinchonin: Zur Constitution der Chinaalkaloide (I. Mittheilung). Das Cinchonin. Einleitung. Reinigung des bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden Syrups. Trennung desselben nach Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ in einen alkoholunlöslichen, alle Barytsalze enthaltenden Theil *A* und einen alkohollöslichen, barytfreien *B*. Abscheidung der Cincholeuponsäure $C_8H_{13}NO_4$ als Bleisalz aus A, Eig. desselben, Zus.; Eig. und Zus. der freien Säure, Verhalten gegen Reagentien. Einwirkg. von C_2H_5J auf das Bleisalz. Einwirkg. von Essigsäureanhydrid: Bildg. einer acetylirten Cincholeuponsäure, Eig. Zus. ihres Pb- und Cu-Salzes. Einwirkg. von Zinkstaub: Bildg. eines Harzes, dann von Pyridin und einem Homologen desselben (wahrscheinlich Pikolin), welches bei der Oxydation Nicotinsäure liefert. Einwirkg. von $NaNO_2$ und HCl: Bildg. von Nitrosocincholeuponsäure (neben mehreren nicht näher untersuchten Säuren); Eig. derselben, Zus., Krystallform (K. Lippitsch), Ba-Salz, Reactionen, Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Überführung in das Chlorhydrat der Cincholeuponsäure durch HCl. Eig. des letzteren, Krystallform (K. Lippitsch), Zus., Drehungsvermögen, Überführung in krystallisirte Cincholeuponsäure durch Ag_2O. Eig. der letzteren, Zus., Basicität, Verhalten gegen

Benzoylchlorid, Krystallform (K. Lippitsch), Const. Abscheidung eines Golddoppelsalzes $C_{13}H_{16}NO_2AuCl_3$ (nicht wie früher für die Base angegeben, $C_{13}H_{13}NO_2$), von Cincholeupon und Kynurin aus *B.* Eig. des Cincholeuponchlorhydrats $C_9H_{17}NO_2$.HCl, Zus. (Bemerkungen über die Methoden der Elementaranalyse), Krystallform (K. Lippitsch), Sulfat, Gold-, Platin- und Quecksilberdoppelsalz; Eig. des freien Cincholeupons, Drehungsvermögen des Chlorhydrats, Verhalten gegen Reagentien. Oxydation des Cincholeuponchlorhydrats mit Chromsäure zu Cincholeuponsäure (neben CNH und flüchtigen Säuren). Erhitzen mit Zinkstaub: Bildg. von β-Äthylpyridin. Einwirkg. von Essigsäureanhydrid: Bildg. von Acetylcincholeupon, Eig. Zus. Krystallform (K. Lippitsch), Salze (Ca, Ba, Ag). Einwirkg. von CH_3J und C_2H_5J auf freies Cincholeupon, Überführung der entstehenden Jodide in Chloride. Eig. und Zus. des Golddoppelsalzes des Dimethylcincholeuponchlorhydrats. Einwirkg. von Nitriten und HCl auf Cincholeuponchlorhydrat: Bildg. einer Säure (wahrscheinlich identisch mit einer der bei gleicher Behandlung aus Cincholeuponsäure entstehenden Säuren) und von Nitrosocincholeupon; Eig. und Zus. des letzteren, Ca-Salz, Überführung in Cincholeupon durch concentrirte Säuren. Trennung des Roh-Kynurins von der darin enthaltenen Cinchoninsäure, Eig. Zus., basisches und neutrales Chlorhydrat, Chloroplatinat. Besprechung der von Weidel und Hazura bei der Destillation des Cinchoninsyrups mit Zinkstaub erhaltenen Resultate. Theoretisches über den Verlauf der Oxydation des Cinchonins und seine Const., Const. des Cincholeupons und der Cincholeuponsäure als Piperidinderivate; Übergang der Cinchoninsäure in Kynurin. Zd. H. Skraup. 783—827.

Cinchoninsäure: Abscheidung aus dem bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden Syrup, Überführung in Kynurin. Zd. H. Skraup. 801, 818—819, 822—823.

Citraconnaphtalid: Resultatlose Darstellungsversuche. Th. Morawski und M. Gläser. 295.

Citracon-α-Naphtil: Darst. Eig. Zus. Krystallform (K. Vrba). Überführung in Bromcitracon-α-Bromnaphtil. Th. Morawski und M. Gläser. 286—291.

Citracon-β-Naphtil: Darst. Eig. Zus. Überführung in Bromcitracon-β-Bromnaphtil. Th. Morawski und M. Gläser. 289—292.

Citraconsäure: Über die Einwirkung derselben auf die Naphtylamine (s. Naphtylamine). Th. Morawski und M. Gläser. 284—295.

Colchicamid, Amid des Colchiceïns. Bildg. bei der Einwirkg. von alkoholischem Ammoniak auf Colchicin bei 100° (wie es scheint in zwei Formen, verwitterbaren und nicht verwitterbaren Krystallen, die nicht wesentlich verschieden zu sein scheinen und von denen die letzteren in die ersteren überzugehen scheinen), Reinigung. Eig. Zus. Verhalten gegen Reagentien besonders bei Gegenwart von Salzsäure.

Da Ammoniak auf Colchiceïn nicht einwirkt, muss letzteres eine Carbonsäure, das Colchicin der Methylester derselben sein. Umwandlung des Colchicamids beim Erhitzen mit Natronlauge in Colchiceïn und Ammoniak, wodurch es als Amid des Colchiceïns charakterisirt ist. S. Zeisel. 24—30.

Colchiceïn: Bildg. aus Colchicin beim Kochen mit Natronlauge. Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, beim Erhitzen Abspaltung von Essigsäure (bei stärkerem Erhitzen auch von Ammoniak); Bildg. von Tri- und Dimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure als Salzsäureverbindungen. S. Zeisel. 7—24.

— Überführung in Colchicin und Methylcolchicin, Synthese aus Trimethylcolchicinsäure und Essigsäureanhydrid, Const. G. Johanny und S. Zeisel. 866—874.

Colchiceïnamid, s. Colchicamid.

Colchicin, Über das. Zusammenfassung der neu gewonnenen Resultate und Theoretisches. Bestimmung des Methoxylgehaltes des Colchicins und Colchiceïns, wobei im ersteren vier, im letzteren drei Methoxyle nachgewiesen wurden. Verhalten des Colchicins gegen Natronlauge. In der Kälte wirkt letztere nicht ein, beim Kochen aber wird Methyl abgespalten und man erhält Colchiceïn. Verhalten des Colchiceïns gegen Chlorwasserstoffsäure in der Wärme, besonders bei 150° im geschlossenen Rohre, Bildung von verschieden methylirter Colchicinsäure und von 1 Mol. Essigsäure, die aus im Colchiceïn, also auch in Colchicin enthaltenem Acetyl stammt. Dabei wird sämmtlicher Stickstoff des Colchiceïns in Ammoniak übergeführt. Einwirkg. von Salzsäure auf Colchiceïn bei 100°, Bildg. von salzsaurer Trimethylcolchicinsäure, salzsaurer Dimethylcolchicinsäure und salzsaurer Colchicinsäure. Trennung dieser Körper. Eig. Zus. Verhalten des Chlorhydrats der Trimethylcolchicinsäure gegen Alkaloidreagentien. Platindoppelsalz derselben, freie Trimethylcolchicinsäure. Darst. Eig. Zus. derselben. Chlorhydrat der Dimethylcolchicinsäure (das sich in viel grösserer Menge beim Erhitzen des Colchiceïns mit Salzsäure bei 110° bildet). Eig. Zus. Verhalten gegen Reagentien. Freie Dimethylcolchicinsäure, Darst. Eig. Zus. derselben. Chlorhydrat der Colchicinsäure (vielleicht neben Monomethylverbindung in den Mutterlaugen der vorigen Substanzen enthalten) ist nicht rein darzustellen. Colchicinsäure daraus. Darst. Eig. Zus. Verhalten der salzsauren Lösung derselben gegen Reagentien. Einwirkg. von Ammoniak auf Colchicin im geschlossenen Rohr bei 100° (in der Kälte entsteht vorübergehend ein gefärbter Körper). Bildg. des Amids der Acetotrimethylcolchicinsäure, d. i. Amid des Colchiceïns oder Colchicamid. Da Ammoniak auf Colchiceïn nicht einwirkt, ist der Beweis erbracht, dass das Colchiceïn eine Carbonsäure, das Colchicin ihr Methylester ist. Trennung, Reinigung, Eig. Zus. des Colchicamids, Umwandlung durch Natronlauge in Colchiceïn

und Ammoniak und dadurch als Amid des Colchiceïns charakterisirt. Verhalten gegen Reagentien, besonders bei Gegenwart von freier Salzsäure. S. Zeisel. 1—30.

Colchicin: Zur Kenntniss desselben. Überblick der Ergebnisse. Const. des Colchicins und seiner Derivate. Einwirkg. von Jodmethyl und Na auf Colchiceïn: Bildg. von Colchicin und Methylcolchicin (Eig. Zus. Überführung in Methylcolchiceïn durch HCl; Eig. des letzteren, Zus., Const., Abspaltung von Methylamin durch HCl). Überführung des Colchiceïns in Colchicin durch Methylalkohol und HCl. Überführung der Trimethylcolchicinsäure in Colchiceïn durch Essigsäureanhydrid. Methylalkoholverbindung der Trimethylcolchicinsäure, Überführung derselben durch CH_3J und Na in Trimethylcolchidimethinsäure; Eig. der letzteren, Zus., Jodmethylat ihres Methylesters (Abspaltung von Trimethylamin aus letzterem). G. Johanny und S. Zeisel. 865—881.

Colchicinsäure, aus unreinem Chlorhydrat mittelst Kalilauge. Eig. Zus. Verhalten gegen Reagentien in salzaurer Lösung. S. Zeisel. 22—24.

— **salzsaure:** Bildg. bei der Einwirkg. von Salzsäure in der Wärme auf Colchiceïn (neben anderen Säuren). Bisher nicht rein dargestellt. S. Zeisel. 22.

Colophonium, siehe Abietinsäure.

Congoroth: Über das Verhalten desselben gegen einige Säuren und Salze. Verhalten gegen Borsäure, Salicylsäure, arsenige Säure. Unlöslichkeit in sauren Flüssigkeiten. Verhalten angesäuerter Congorothlösungen beim Erwärmen (mit Borsäure, H_2SO_4, H_3PO_4, Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Salicylsäure), Erklärung des auftretenden Farbenwechsels. Einfluss von Salzen (Tartrate, Acetate). Verhalten gegen saure Salze. Anwendung bei der Trennung von Calciumoxalat und Tricalciumphosphat, für die Prüfung des Magensaftes, beim Auswaschen, zum Nachweis von Säuren in Fetten, Verhalten wässeriger und alkoholischer Lösungen von Congoroth gegen Buttersäure und Ölsäure. Unempfindlichkeit alkoholischer Lösungen. Verhalten gegen NaCl, $CaCl_2$ oder NH_4Cl mit HCl, gegen Ammonsulfat mit H_2SO_4. Einfluss von Glycerin, Rohrzucker, Natriumsulfat, Calciumphosphaten und Binatriumphosphat. Ernst Brücke. 31—41.

Contacttheorie, siehe Elemente, galvanische.

Cottonölsäure: Oxydation, Bestandtheile. K. Hazura und A. Grüssner. 198—205.

Crotonaldehyd: Verhalten gegen SO_2. Eugen Ludwig. 659—660.

Cubebin: Über dasselbe (II. Abhandlung). Einleitg. Einwirkg. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Cubebin. Darst. des Benzoylcubebins, Eig. Zus., Nachweis, dass eine Benzoylgruppe eingetreten. Const. des Cubebins und des aus demselben mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körpers $C_{20}H_{18}O_5$ (Cubebinäther); Verhalten des letzteren zu Benzoylchlorid. C. Pomeranz. 323—326.

Cubebinäther, siehe Cubebin.

p-**Cumarsäure,** siehe Oxysäuren.

ψ-**Cumidin:** Überführung in Oxal-ψ-Cumidsäure und Oxal-ψ-Cumid. J. Mauthner und W. Suida. 747, 749—750.

Cuprothiosulfatdoppelsalze: Darst Eig. Zus. derselben. G. Vortmann. 165—179.

Cyamelursäure: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 390—391.

Cyanamid: Flüchtigkeit, quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 384—385.

Cyanursäure: Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 392.

— Einwirkg. auf Dicyandiamid. A. Smolka und A. Friedreich. 704—706.

D.

Dämpfe, gesättigte: Spannkraftscurve derselben. Sigm. v. Wroblewski. 1112—1117.

Daniell-Element, s. Elemente, galvanische.

Dehydroschleimsäure: Darst. aus Zuckersäure, Eig., Ba- und Hydroxylaminsalz, Verhalten gegen Na-Amalgam und Essigsäureanhydrid. Hugo Schrötter. 442—445.

Desmotropie: Neue Beobachtungen über Desmotropie bei Phenolen. (1. Mittheilung.) Allgemeines über die Einwirkg. von C_2H_5J und KHO auf Phloroglucin und den Bindungswechsel bei demselben. Siedepunkt des Triäthylphloroglucins, Äthoxylbest. Darst. des bisecundären Pentaäthylphloroglucins (neben einem aus äthylirten Phloroglucinen bestehenden Öl) aus Phloroglucin mit C_2H_5J und KHO, Eig., Zus., Verhalten gegen JH, Const., Überf. in Hexaäthylphloroglucin (Pentaäthylphloroglucinäthyläther); Eig., Zus. des letzteren, Äthoxylbestimmung. J. Herzig u. S. Zeisel. 217—226.

— s. auch Bindungswechsel.

Destillat-Stearin: Zur Kenntniss desselben. Einleitung. Verseifungs-, Acetyl- und Jodzahl des Destillatstearins; dasselbe enthält höchstens sehr geringe Mengen von Oxystearinsäure, keine Ölsäure, dagegen erhebliche Mengen von *i*-Ölsäure. Bildungsgleichung für letztere. Rudolf Benedikt. 518—520.

Dextrose, s. Traubenzucker und Invertzucker.

Diäthylamin: Einwirkg. auf Hydrochinon. Br. Lachowicz. 509.

Diäthylessigsäure: Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze derselben. Darst. der Säure; Darst. u. Eig. des Ag-, Ca- und Ba-Salzes, Wasserlöslichkeit des Ag- und Ca-Salzes. Paul Keppich. 597—601.

Diamylamin: Einwirkg. auf Hydrochinon. Br. Lachowicz. 509.

— s. auch Amine.

Dianilidochinonanil: Über die Einwirkg. von Anilin auf Chinonphenylimid; Synthese des Dianilidochinonanils. Schmelzpunkt (s. auch Anilin). Ernst v. Bandrowski. 414—417.

Dianilidochinonphenylimid, s. Dianilidochinonanil.

$\alpha\beta$-Dibrom-*i*-amylbenzol: Darst. Julian Schramm. 622.
αx-Dibrom-*i*-amylbenzol: Bildg. Julian Schramm. 851.
Dibromamylbenzole: Darst., Eig. Julian Schramm. 622—623.
Dibrom-*p*-azotoluol: Bildg. Eig. J. V. Janovsky. 832—833.
***p*-Dibrombenzol:** Verhalten zu conc. H_2SO_4. J. Herzig. 587.
Dibrombernsteinsäure: Überf. ihres Äthyläthers in Brommaleïnsäureäther und Acetylendicarbonsäureäther durch Na-Äthylat (es bildet sich kein Bromäthyläpfelsäureäther). Gustav Pum. 446—449.
Dibrombutylbenzol, secundäres: Darst. Eig. Julian Schramm. 620.
Dibrommaleïnsäure: Darst. ihres Methyl- und Äthylesters (Eig. Zus.) aus den entsprechenden Acetylendicarbonsäureestern. Überf. in die Dimalonylmaleïnsäureester. Gustav Pum. 449—452, 455.
αx-Dibrom-*i*-propylbenzol: Bildg. aus *i*-Propylbenzol, Eig., BrH-Abspaltung beim Destilliren. Julian Schramm. 845—846.
Dibromstearinsäure, s. Ölsäure.
Dibutylbenzol: Bildg. Eig. Julian Schramm, 615—616.
***p*-Dichloranilin:** Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 697.
Dichloressigsäure: Einfluss derselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 502—503.
Dicyandiamid: Überf. in Biguanide. A. Smolka und A. Friedreich. 227—231.
— Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 386—387, 392.
— Überf. in Ammelin durch Schmelze mit Harnstoff oder Cyanursäure. A. Smolka und A. Friedreich. 701—706.
Dicyandiamidcarbonsäure, s. Melanurensäure.
Dicyandiamidin: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 387.
Dierucin: Best. im Rübölstearin. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor. 525.
Diglyceride: Bestimmung in Fetten. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor. 524—526.
Diglycolylmaleïnsäure: Darst. Eig. Zus. Gustav Pum. 456—457.
Dimalonylmaleïnsäure: Darst. Eig. Zus. Salze (Na, Ag, Pb, Ba, Ca, Cu), Methyl- und Äthylester, Überf. in Diglycolylmaleïnsäure. Gustav Pum. 451—457.
Dimethoxylchinolin aus Papaverin, s. Dimethoxyl-*i*-chinolin.
Dimethoxyl-*i*-chinolin: Nachweis, dass das sog. Dimethoxylchinolin aus Papaverin Dimethoxyl-*i*-chinolin ist; Oxydation desselben zu Hemipinsäure und Cinchomeronsäure; Const. Guido Goldschmiedt. 342 bis 346.
— Beziehung zum Papaverin, Const. Guido Goldschmiedt. 349—351.
Dimethoxyl-*i*-chinolincarbonsäure aus Papaverin: Const. Guido Goldschmiedt. 358.
Dimethoxylcinchoninsäure aus Papaverin: Überf. derselben in *i*-Chinolin. Guido Goldschmiedt, 346—347.
— s. auch Dimethoxyl-*i*-chinolincarbonsäure.

αβ-Dimethylallylalkohol, s. Tiglylalkohol.

Dimethylanilin: Verhalten gegen $ZnCl_2$ und $CuSO_4$, Trennung von Anilin und Methylanilin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 514—515.

Dimethylcincholeupon: Darst. Eig. Zus. des Golddoppelsalzes. Zd. H. Skraup. 815—816.

Dimethylcolchicinsäure: Darst. aus dem Chlorhydrate mittelst Natronlauge. Eig. Zus. S. Zeisel. 21—22.

Dimethylcolchicinsäure, salzsaure: Bildg. b. d. Einwirkg. von Salzsäure in der Wärme auf Colchicein (neben anderen Säuren). Trennung, Reindarstellung. Eig. Zus. Methoxylbestimmung. Verhalten gegen Reagentien. S. Zeisel. 17—21.

Dimethylhomobrenzkatechin: Beziehung zum Papaverin. Guido Goldschmiedt. 349—354.

Dimethylquercetin, s. Rhamnetin.

Di-α-Naphtilbenzil: Darst. aus α-Naphtylamin und Benzil, Eig. Zus. Franz Xaver Bandrowski. 691—692.

Dinitro-*p*-azotoluol: Bildg. aus *p*-Azotoluol und aus Mononitro-*p*-azotoluol, Eig. Zus. Überf. in Triamidotoluol, Verhalten gegen H_2SO_4, Überf. in α-Trinitro-*p*-azotoluol. J. V. Janovsky. 835—838, 841.

Dinitro-*m*-methylphenylessigsäure: Darst. Eig. Zus., Methyl- und Äthylester, Spaltung in Dinitroxylol und CO_2. Michael Seńkowski. 855 bis 856.

Dinitro-*m*-xylol: Bildg. Michael Seńkowski. 856.

Dioxybehensäure: Darst. Eig. Zus. Const., Salze. K. Hazura u. A. Grüssner. 948—950.

Dioxybehensäuren: Bildg. zweier isomerer bei der Oxydation von Erucasäure und Brassidinsäure. K. Hazura. 469.

Dioxybenzoësäure, s. Resorcylsäure.

***s*-Dioxybenzoësäure,** s. Oxysäuren.

Dioxychinolincarbonsäure, s. Methylhydrodioxychinolincarbonsäure.

Dioxychinon (?): Bildg. aus Dipiperylchinon. Br. Lachowicz. 507.

Dioxy-*i*-chinolin: Bildg., Eig., Überf. in Isochinolin. Guido Goldschmiedt. 347.

Dioxy-*i*-chinolincarbonsäure aus Papaverin: Const. Guido Goldschmiedt. 358.

Dioxycinchoninsäure, s. Dioxy-*i*-chinolincarbonsäure.

Dioxystearinsäure: Bildg. bei der Oxydation der Leinölsäure. K. Hazura. 183—186.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Säuren aus Hanf-, Nuss-, Mohn- und Cottonöl. K. Hazura und A. Grüssner. 198—204.

— Darst. K. Hazura. 473—474.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren aus Olivenöl. K. Hazura und A. Grüssner. 945.

Dioxyundecylsäure: Bildg. aus Undecylensäure. K. Hazura. 469.

— Darst. Eig. Zus. Salze. K. Hazura und A. Grüssner. 950—951.

Dipalmitin ist kein Bestandtheil des Japanwachses. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor. 526.

Diphenyl-*p*-azophenylen: Über die Einwirkg. von Anilin auf dasselbe; Synthese des Azophenins (daneben Bildg. von Diphenyl-*p*-phenylendiamin) (s. auch Anilin). Ernst v. Bandrowski. 414—415, 417—420.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin: Bildg. bei der Einwirkg. von Anilin auf Diphenyl-*p*-azophenylen, Eig. Ernst v. Bandrowski. 417—419.

Dipiperylchinon: Darst. aus Piperidin und Chinon oder Hydrochinon, Eig. Zus., Const., Zersetzung durch HCl in Piperidinchlorhydrat und (wahrscheinlich) Dioxychinon. Br. Lachowicz. 506—509.

Dipropylamin: Einwirkg. auf Hydrochinon. Br. Lachowicz. 509.

Di-*n*-Propylessigsäure: Über die Darstellung derselben aus Malonsäureäther und die Löslichkeit einiger Salze derselben. Darst. aus Dipropylmalonsäureäther; Eig. Zus. und Wasserlöslichkeit ihres Ag- und Ca-Salzes; Eig. des Ba-Salzes (s. auch Löslichkeit). Ernst Fürth. 317—322.

Di-*n*-Propylmalonsäure: Darst. ihres Äthers aus Malonsäureester, *n*-Propyljodid und Zink, Siedepunkt desselben, Verseifung zur freien Säure (Eig. Zus., Überf. in Dipropylessigsäure). Ernst Fürth. 309—310, 317 bis 319.

Dithio-*o*-Oxychinolincarbonsäure: Darst. aus *o*-Oxychinolin mit CS_2 oder Kaliumxanthogenat, Reinigung, Eig. Zus. Salze (NH_4, Ba); Krystallform des NH_4-Salzes (J. Hockauf); Oxydation zu Chinolinsäure, Const., Überf. in *o*-Oxychinolincarbonsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 296—300, 304.

Dithioresorcincarbonsäure: Darst. aus Resorcin und Kaliumxanthogenat, Eig., Überf. in Resorcylsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 305—306.

Di-*p*-Tolilbenzil: Darst. aus *p*-Toluidin und Benzil, Eig. Zus. Franz Xaver Bandrowski. 690—691.

Di-*p*-tolyl-*p*-azophenylen: Darst. Ernst v. Bandrowski. 136—137.

Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin: Oxydation desselben. Ernst v. Bandrowski. 136.

Drehungsvermögen, optisches: Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins (s. dieses). Guido Goldschmiedt. 42—44.

— Einfluss inactiver Substanzen auf das Drehungsvermögen. Richard Přibram. 395—405.

— Einfluss inactiver Substanzen auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 485—504.

— der Lävulose, M. Hönig und L. Jesser. 564—572, 576.

Druck, kritischer, s. Kritischer Zustand.

E.

Eichenrindengerbsäure, s. Gerbsäuren.

Eisen: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—931, 943.

Eisensalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Eiweiss: Untersuchungen über die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat. (II. Abhandl.) Einleitung. Das Product der weiteren Oxydation der Oxyprotsulfosäure ist Peroxyprotsäure; Zus. derselben, Const., Beziehung zum Eiweiss, Reactionen. Darst. des peroxyprotsauren Baryts aus Eiweiss oder Oxyprotsulfosäure, Reinigung, Eig., Analysen der Präparate verschiedener Darstellungen. Darst., Eig. und Analysen der freien Peroxyprotsäure, Versuch, sie zu titriren; Schwefelgehalt derselben. Anwesenheit von zwei S-Atomen im Eiweissmoleküle, deren eines bei der Bildung der Peroxyprotsäure abgespalten wird. Zahl der Carboxylgruppen in der Peroxyprotsäure. Spaltung derselben bei gelinder Einwirkung von Ätzbaryt: Bildung von viel Oxalsäure, dann von schwefeliger Säure, NH_3 und einer Säure, die den Hauptcomplex des Eiweisses enthält, schwefelfrei ist und keine Biuretreaction gibt (Eig. derselben, Reaction mit Kupferacetat). Spaltung der Peroxyprotsäure durch Ätzbaryt bei höherer Temperatur, Bildung von Oxalsäure, NH_3, einer Spur Pyrrol, schwefliger Säure, *i*-glycerinsaurem Baryt (Eig. Zus., Verschiedenheit von glycerinsaurem Baryt, sowie von den Barytsalzen der bekannten Säuren von der Formel $C_3H_4O_3$, Const.), Glutaminsäure (Krystallform [Friedrich Kohn], Discussion ihrer Bildung aus Eiweiss und Caseïn), Leucin, einer Verbindung oder eines Gemenges gleicher Moleküle von Amidovaleriansäure und Leucin, einer nicht näher charakterisirten N-hältigen Substanz, von Benzoesäure, Ameisensäure, vielleicht auch von Buttersäure. Erklärung der Bildung des Benzols aus Oxyprotsulfosäure durch Zersetzung der zuerst gebildeten Benzoesäure. Richard Maly. 255—283.

Elementaranalyse, organische: Unzuverlässigkeit der Kopfer'schen Methode bei alkylirten Quercetinen. J. Herzig. 541. Anm.

— — Besprechung der Methoden. Zd. H. Skraup. 807.

Elemente, chemische: Beziehungen zwischen ihren Spectren u. der Stellung im periodischen System, bezw. dem Atomgewicht; Hypothese, dass sämmtliche Elemente aus Condensationsformen der primären Elemente *a* und *b* zusammengesetzt sind, Darstellbarkeit ihrer Atomgewichte durch einen Ausdruck $\alpha a + \beta b$ (wo α und β ganze Zahlen). Anton Grünwald. 957—963.

— **galvanische:** Studien zur chemischen Theorie des galvanischen Elements. Versuche über die Anwendbarkeit von Tropfelektroden (Lunten, Flammen) zur Messung von Potentialen; Fehlerquellen dabei, insbesondere bei den einschlägigen Messungen von Ostwald, Moser und

Miesler. Theoretisches üb. Quecksilbertropfelektroden; Nachweis einer Potentialdifferenz zwischen denselben und der Flüssigkeit, in welche sie eingetaucht sind. Besprechung der Messungen von Bichat und Blondlot über die Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten. Nachweis, dass zwischen Platin einerseits, Wasser, Schwefelsäure, Kupfervitriollösung und Kohle andererseits keine Potentialdifferenz besteht; darauf gegründete Methode zur Bestimmung von Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten. Messung der Potentialdifferenz zwischen ruhendem oder aus einer Tropfelektrode abfliessendem Quecksilber einerseits, Wasser, Schwefelsäure oder $CuSO_4$-Lösung andererseits. Erklärung des Versuches von Krouchkoll über die Ladung eines Kupferdrahtes in verdünnter Säure beim Dehnen. Messung des Widerstandes und der Polarisation von Quecksilbertropfelektroden. Neue Methode zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Metallen und Flüssigkeiten. Nichtauftreten einer solchen zwischen Luft und Quecksilber oder anderen Flüssigkeiten, ferner zwischen Hg und Wasserstoff oder Kohlensäure (wohl aber mit Salpetersäuredämpfen). Potentialdifferenzen zwischen Metallen (Na, Mg, Zn, Al, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Cd, Hg), sowie Graphit und Kohle einerseits, H_2O, H_2SO_4, HCl, HNO_3 und Salzlösungen (Sulfate von Na, K, Mg, Mn, Zn, Ni, Fe, Cu, Chloride von Na, K, Mg, Mn, Zn, Ni, Fe, Cu, Ca, Sr, Sn, Ba, Nitrate von Na, K, Mg, Ni, Co, Cd, Pb, Cu) andererseits, Vergleich mit Beobachtungen von Ostwald; allgemeine Resultate, Theoretisches. Messung des Potentialgefälles in Elementen (Daniell, Grove, Smee, Jodelement Mg | J | Pt) u. Voltametern (Knallgasv., Zinkv. Zn | $ZnSO_4$ | Zn, Wasserv. mit Zinkelektroden Zn | H_2O | Zn, Kupferv. Cu | $CuSO_4$ | Cu); Kritik der Arbeiten von Moser und Miesler. Messung des Potentials zur Erde abgeleiteter Metallcylinder (Na, Mg, Zn, Al, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Pt, Au) u. Kohlecylinder mit Quecksilbertropfelektroden, Übereinstimmung mit den Potentialdifferenzen der Metalle gegen Wasser. Erklärung des Volta'schen Fundamentalversuches. Franz Exner und J. Tuma. 903 bis 943.

Elemente, primäre, s. Spectralanalyse.

Emulsionen: Bereitung und Brechungsexponenten der Emulsionen von Schellack, Mastix und Guajak in Weingeist, sowie der durch Kochen von Cellulose mit H_2SO_4 erhältlichen. A. Haschek. 900—902.

Erdnussöl: Gehalt an Linolsäure. K. Hazura und A. Grüssner. 946.

Erucasäure: Oxydation zu einer Dioxybehensäure. K. Hazura. 469.

— Oxydation zu Dioxybehensäure und einer wasserlöslichen Säure. K. Hazura und A. Grüssner. 948—950.

Erythema nodosum: Über die chemische Zusammensetzung der Bacillen desselben (s. Bacillen). V. Bovet. 1154—1157.

Essigsäure: Bildg. bei der Einwirkg. von Salzsäure in der Wärme auf Colchicein neben verschiedenen methylirten Colchicinsäuren und Colchicinsäure. S. Zeisel. 8—10.

Essigsäure: Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Essigsäure u. Wasser; Möglichkeit einer darauf gegründeten quant. Analyse wässeriger Essigsäure. Richard Přibram. 499—504.
— s. auch Acetate, Äthylacetat und Butylacetat.

F.

Farbstoff aus Amidoresorcindisulfosäure: Darst. Eig. Zus. Ferd. Ulzer. 1131.
— aus β-Naphtol: Bildg. bei der Oxydation desselben, Reinigung, Eig. Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt. 528, 532.
— aus Strychnin: Bildg. Eig. Verhalten gegen Zinkstaub, Ähnlichkeit mit den Rosindolen. W. F. Loebisch und H. Malfatti. 630.
Farbstoffe, s. Piperidinfarbstoffe.
Ferrosalze, s. Eisensalze.
Fette: Nachweis freier Säuren in denselben. Ernst Brücke. 36—37.
— Untersuchung auf einen Gehalt an Mono- und Diglyceriden. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor. 524—525.
Fettsäuren, ungesättigte: Über die Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat. Oxydation alkalischer Lösungen von Erucasäure zu einer Dioxybehensäure (Schmlzp.), von Brassidinsäure zu einer isomeren Dioxybehensäure, von Undecylensäure zu einer Dioxyundecylsäure (Schmlzp.), von Stearolsäure zu Stearoxylsäure. Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren; Bildg. von Ketonsäuren aus Säuren mit dreifachen oder zwei benachbarten doppelten Bindungen. Discussion der Arbeiten von Fittig und Wagner. Theoretisches über die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit $KMnO_4$. Geringe Ausbeute an Oxyfettsäuren bei der Oxydation von freier Mohnölsäure mit $KMnO_4$ (bei Abwesenheit von Alkali). Verhalten von Mohnölsäure gegen Wasserstoffhyperoxyd. Abänderung des Oxydationsverfahrens für ungesättigte Fettsäuren mit $KMnO_4$; Verbesserung der Ausbeute an Dioxystearinsäure und Sativinsäure aus Mohnölsäure. Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliummanganat. K. Hazura. 469—474.
— Über die Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat. Einleitung. Oxydation der Erucasäure zu Dioxybehensäure (Eig. Zus. Const., Salze, Identität mit der Säure von Hausknecht) neben einer wasserlöslichen Säure, der Undecylensäure (Reinigung, Eig.) zu Dioxyundecylsäure (Eig. Zus. Salze), der Stearolsäure zu Stearoxylsäure (Eig., Identität mit der Säure von Overbeck, Const.) und Korksäure. Zusammenfassung. K. Hazura und A. Grüssner. 947—955.
Flammen: Anwendung zur Messung von Potentialen. Franz Exner und J. Tuma. 903—904.
ψ-Flavanilin, s. Pseudoflavanilin.
ψ-Flavenol, s. Pseudoflavenol.
ψ-Flavolin, s. Pseudoflavolin.

Flüssigkeiten: Potentialdifferenzen mit anderen Körpern. Franz Exner und J. Tuma. 906—942.
Formamid: Einwirkg. auf Piperidin. Br. Lachowicz. 699—700.
Formpiperidid: Darst. aus Formamid und Piperidin. Eig. Zus. Br. Lachowicz. 699—700.
Formtoluid, polymeres, s. Polyformtoluid.
Fruchtzucker, s. Lävulose.
Fulminursäure: Einwirkg. von H_2SO_4. F. Emich. 393.
Fundamentalversuch, Volta'scher: Erklärung desselben. Franz Exner und J. Tuma. 943.
Furfuramid: Einwirkg. auf Amine. Br. Lachowicz. 699.

G.

Gährungsmilchsäure: Bildung durch den *Bacillus strumitis* Tavel auf zuckerhaltigen Nährböden. James Kunz. 361—364.
— s. auch Äthylidenmilchsäure und Milchsäure.
Gallenfarbstoff: Bildg. aus Blutfarbstoff im Organismus (s. auch Bilirubin). M. Nencki u. N. Sieber. 131—132.
— Die Bildung desselben aus dem Blutfarbstoff. Vorkommen von Gallenfarbstoff in Exsudaten. Historisches. Methode. Beschreibung der Versuche über Einspritzung von Blut, von Blutkörperchen und Plasma getrennt, endlich von Hämoglobinkrystallen in das subcutane Bindegewebe (von Pferden). Besprechung der Ergebnisse: Nachweis, dass in den Gewebslücken der Blutfarbstoff unter Bildung der eisenfreien Choleglobine (Muttersubstanzen des Gallenfarbstoffs) und eines eisenhältigen dunklen Pigments (Melanin) zerlegt wird. Theoretisches über den Zerfall des Blutfarbstoffs. Nichtauftreten von Gallensäuren. Eig. der Choleglobine. Sitz der Zersetzung des Blutfarbstoffs. Verhalten der rothen Blutkörperchen im kreisenden Blut. Erklärung der Abbildungen. J. Latschenberger. 52—92.
Gallensäuren: Vorkommen im Blut und dessen Zerfallsproducten im Organismus. J. Latschenberger. 81—83.
Gallussäure, s. Oxysäuren.
Galvanismus, s. Elemente, galvanische.
Gase: Über das Verhalten derselben zum Mariotte'schen Gesetze bei sehr hohen Temperaturen. Theoretisches über die Eigenschaften der das Verhalten der Gase zum Mariotte'schen Gesetze bestimmenden Grösse $\frac{dpv}{dp}$ und ihrer Differentialquotienten, Anwendung auf den Wasserstoff. C. Puschl. 93—98.
— Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner u. J. Tuma. 926—927.
Gerbsäuren: Basicitätsbest. Fritz Fuchs. 1146.

Glutaminsäure: Bildg. aus Peroxyprotsäure bei der Einwirkg. von Ätzbaryt, Krystallform (Friedrich Kohn), Discussion ihrer Bildg. aus Eiweiss und Casein. Richard Maly. 278—282.

Glycerin: Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen. Kritik der bisherigen Methoden. Princip der neuen, auf der quantitativen Acetylirbarkeit des Glycerins beruhenden Methode („Acetinverfahren"); Ausführung derselben. Eigenschaften des Triacetins. Prüfung der Methode an reinem Glycerin. Glyceringehalt von Rohglycerinen und Glycerinpech. Untersuchung der Fette auf einen Gehalt an Mono- oder Diglyceriden. Bestimmung von Dierucin im Rüböl stearin. Correction des Resultats bei Anwesenheit von Oxyfettsäuren. Const. der Oxyölsäure aus Rüböl (Rapinsäure). Anwesenheit von Säuren der Linol- oder Linolensäurereihe im Rüböl. Nichtvorkommen von Dipalmitin im Japanwachs. Verseifung des Kuhbutterfetts mit unzureichender alkoholischer Kalilauge; das dabei entstehende Öl besteht nicht, wie Bell meinte, aus Diglyceriden, sondern aus Fettsäureäthylestern. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 521—526.

— Einfluss auf die Farbenwandlung des Congorots. Ernst Brücke. 39.

Glycerinpech: Glyceringehalt desselben. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 524.

***i*-Glycerinsäure,** s. Isoglycerinsäure.

Glycocoll: Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 503—504.

— Über Phenylglycin-*o*-carbonsäure, sowie über die Gewinnung von Glycocoll und seinen Derivaten. Allgemeine Darstellungsmethode für Glycocoll und seine Derivate. Darst. von Phenylglycin-*o*-carbonsäure aus Anthranilsäure, Chloressigsäure und Na_2CO_3, Eig., Zus., Überf. in Phenylglycocoll, Salze (Ca-Salz, saures K-Salz, Ba- und Ag-Salz), Überf. in Phenylglycin-*o*-carbonäthylestersäure. Darst. des Glycocolls aus Chloressigsäure, NH_3 und Na_2CO_3 oder $PbCO_3$. Überf. der Chloressigsäure in Glycolsäure durch Na_2CO_3. J. Mauthner u. W. Suida. 727—735.

Glycolsäure: Darst. J. Mauthner u. W. Suida. 734—735.

Glykose, s. Traubenzucker.

Glyoxal: Überf. in Glyoxal-*n*-butylin und in Glyoxal-*i*-Butylin. J. Rieger. 603, 610.

Glyoxalbutylin: Über dasselbe und das Glyoxalisobutylin. Darst. des Glyoxal-*n*-butylins aus Glyoxal und *n*-Butyraldehyd, Eig., Zus. Salze (Oxalat, Platindoppelsalz). Darst. (aus Glyoxal-*n*-butylin), Eig., Zus. u. Platindoppelsalze des Oxalmethylbutylins, Oxaläthylbutylins, Oxalpropylbutylins, Oxal-*i*-butylbutylins, Oxalbutylbutylins (Zn- und Cd-Doppelsalz, Oxydation mit H_2O_2 zu Butyloxamid, Eig., Zus. des letzteren) und Oxal-*i*-amylbutylins. Darst. und Eig. des Glyoxal-*i*-butylins, Salze (Chlorhydrat, Bromhydrat, Oxalat); Überf. in Oxalmethyl-*i*-butylin (Eig. Zus. Platindoppelsalz, Jodmethylat), Oxalpropyl-*i*-butylin

(Eig. Zus. Pt-Doppelsalz) und Oxal-*i*-amyl-*i*-butylin (Eig. Zus. Pt-Doppelsalz). Allgemeine Eigenschaften der Oxalinbasen der Glyoxalbutyline. Josef Rieger. 603—612.

Glyoxal-*i*-butylin, s. Glyoxalbutylin.

Gold: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner u. J. Tuma. 929, 943.

Golddoppelsalz $C_{13}H_{16}NO_2AuCl_3$(?): Abscheidung aus dem bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden Syrup, Correctur der früher für die Base gegebenen Formel $C_{13}H_{13}NO_2$. Zd. H. Skraup. 785, 801—804.

Graphit: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner u. J. Tuma. 929—930.

Grove-Element, s. Elemente, galvanische.

Guajak: Brechungsexponenten seiner Emulsion in Weingeist. A. Haschek. 900—901.

Guanidin: Spaltung seines Carbonats in CO_2 und NH_3. F. Emich. 392.

H.

Hämatin: Überf. in Hämatoporphyrin durch BrH und Eisessig. M. Nencki u. N. Sieber. 126.

Hämatoporphyrin: Über dasselbe. Ergebnisse früherer Arbeiten. Darst. eines Hämatoporphyrins durch Einwirkg. von mit BrH gesättigtem Eisessig auf Hämin; Abscheidung der Natronverbindung des Hämatoporphyrins, Überf. derselben in das Chlorhydrat; Reinigung des letzteren, Überf. in das freie Hämatoporphyrin. Zus. desselben und des Chlorhydrats, Eig. Spectrum. Krystallisirtes Chlorhydrat, Natriumverbindung (Zus.), andere Metallverbindungen (Zus. der Zink- u. Silberverbindung). Beziehungen zu dem mit H_2SO_4 dargestellten Hämatoporphyrin. Bildungsgleichung, Nebenproduct. Einwirkg. von ClH oder JH auf Hämin (im letzteren Falle Bildg. von Urobilin). Umwandlung von Hämatin in Hämatoporphyrin durch BrH und Eisessig. Amylalkoholgehalt des Hämins. Erklärung der Hämatoporphyrinbildung. Formel des Bilirubins. Ähnlichkeiten des Bilirubins und Hämatoporphyrins (Bildung von Pyrroldämpfen beim Erhitzen auf Platinblech, Verhalten gegen rauchende HNO_3, Reduction zu wahrscheinlich nicht identischen Urobilinen). Verhalten des Hämatoporphyrins im Thierkörper. Aufgaben künftiger Forschung. Oxydation des Hämatoporphyrins durch $AgNO_3$ und HNO_3 (Bildg. einer Säure). Bildg. von Gallenfarbstoff aus Blutfarbstoff im Organismus. Bildg. von Hämatoporphyrin im Thierkörper. M. Nencki u. N. Sieber. 115—132.

Hämin: Überf. in Hämatoporphyrin durch mit BrH gesättigten Eisessig, in Urobilin durch JH in Eisessig. Verhalten gegen ClH in Eisessig. Amylalkoholgehalt. M. Nencki u. N. Sieber. 115—120, 125—127.

Hämoglobin: Verhalten bei der Einspritzung in das subcutane Bindegewebe, Zerfall in Choleglobine und Melanin. J. Latschenberger. 67—92.

Halogene: Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkg. derselben auf aromatische Verbindungen (siehe Licht). Julian Schramm. 842—853.

Hanföl, s. Öle, trocknende.

Hanfölsäure: Oxydation, Bestandtheile. K. Hazura u. A. Grüssner. 198—205.

— Einwirkg. des Luftsauerstoffs auf dieselbe und ihre Salze. A. Bauer u. K. Hazura. 461—464.

Harn: Fehlerquellen bei der optischen Zuckerbest. in demselben. Richard Přibram. 396—405.

Harnstoff: Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 392.

— Einfluss auf das Drehungsvermögen von Traubenzuckerlösungen. Richard Přibram. 403—404.

— Über ein Einwirkungsproduct von Phosphorpentasulfid auf denselben. Darst. des zuerst von Erhardt bei der genannten Reaction erhaltenen Körpers $C_2H_8N_3PS_2O_2$, Eig., Krystallform (Kohn), Zus., Silbersalze, Verhalten gegen Natriumhypobromit und gegen heisse Natronlauge ($^1/_3$ des Stickstoffs entweicht als N_2, bezw. NH_3), Überf. in Biuret, Phosphorsäure, Schwefelblei und eine S- und P-haltige Substanz durch PbO, Verhalten gegen Jodlösung. Zersetzung durch Salzsäure in Biuret, Phosphorsäure, H_2S, NH_3 und phosphorige (oder unterphosphorige) Säure, Const. Carl v. Kutschig. 406—413.

— Einw. auf Dicyandiamid, A. Smolka u. A. Friedreich. 701—706.

Harzsäuren, s. Abietinsäure.

Harzwachs: Begriffsbestimmung, Vorkommen eines Harzwachses im technischen Schellackwachs, Darst. Reinigung, Eig., Zerlegung in Cerylalkohol, Myricylalkohol und Abietinsäure. Rudolf Benedikt u. Ferd. Ulzer. 579, 583—585.

Hemipinaminsäure: Nomenclatur. Guido Goldschmiedt. 780.

***m*-Hemipinimid:** Nomenclatur. Guido Goldschmiedt. 780.

Hemipin-*i*-imid: Auffassung desselben als directes Oxydationsproduct des Papaverins. Guido Goldschmiedt. 341—344.

— Bildung desselben und seiner Alkylderivate aus Papaverin. Guido Goldschmiedt. 359.

— s. auch *m*-Hemipinimid.

Hemipinsäure: Bildg. aus Benzylhemipin-*i*-imid und aus Äthylhemipin-*i*-imid, dann bei der Oxydation von Dimethoxyl-*i*-chinolin (früher Dimethoxylchinolin genannt) aus Papaverin (s. auch Benzylhemipin-*i*-imid, Benzylhemipinaminsäure, Äthylhemipin-*i*-imid, Äthylhemipinaminsäure und Hemipin-*i*-imid). Guido Goldschmiedt. 336—338, 340—344.

— Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narkotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin. Einleitung. Zusammenstellung der Angaben über Hemipinsäure aus Narkotin und aus Papaverin. Darst. der Hemipinsäure aus Opiansäure, Schmelzp. derselben (u. ihres Anhydrids), Krystall-

wassergehalt, Krystallform (Brezina), Reactionen, Äthylhemipinimid. Säure $C_{10}H_{10}O_6$ aus Papaverin (nunmehr Metahemipinsäure genannt): Methoxylbest., Ag-Salz, Schmelzp., Schmelzp. des Anhydrids, Eig., Krystallwassergehalt, Krystallform (Brezina), Reactionen, Überf. in Äthylmetahemipinimid durch Äthylamin (Schmelzp.). Tabellarische Vergleichung der Hemipinsäure und Metahemipinsäure. Guido Goldschmiedt u, O. Ostersetzer. 762—777.

Hemipinsäure aus Papaverin, s. auch *m*-Hemipinsäure.

***m*-Hemipinsäure** (aus Papaverin): Eig. Zus. Ag-Salze, Schmelzp. des Anhydrids, Krystallform (Brezina), Überf. in Äthyl-*m*-hemipinimid, Verschiedenheit von Hemipinsäure. Guido Goldschmiedt u. O. Ostersetzer. 762—777.

— Const., Reaction mit Resorcin, Überf. in Protokatechusäure durch Kalischmelze. Guido Goldschmiedt. 778—780.

Hexaäthylphloroglucin, secundäres: Bildg. bei der Einwkg. von KHO und C_2H_5J auf Phloroglucin, Eig. Zus., Const., Theoretisches. J. Herzig u. S. Zeisel. 882—884, 895—898.

— s. Pentaäthylphloroglucin, bisecundäres (Äthyläther).

Hexaäthyltriketohexamethylen, siehe Hexaäthylphloroglucin, secundäres.

Hexabrombenzol: Bildg. aus Tribrombenzol mit H_2SO_4. J. Herzig. 587 bis 588.

Hexenylalkohol: Bildg. bei der Destillation des oxyhexansulfosauren Natrons mit CaO. Eugen Ludwig. 671—673.

Hexylalkohol: Bildg. bei der Einwirkg. von Natriumamalgam auf Oxyhexandisulfosäure und bei der Destillation des oxyhexansulfosauren Natrons mit CaO. Eugen Ludwig. 669—672.

— **(?):** Entstehung bei der Einwirkg. von NH_3 auf Methyläthylakroleïn. Eig. Acetat. Eduard Hoppe. 641—643.

— **sulfonirter,** siehe Oxyhexansulfosäure.

***p*-Hydrazotoluol:** Bildg. aus *p*-Nitrotoluol und aus *p*-Azotoluol. J. V. Janovsky. 829—830.

Hydrobenzamid: Einwirkg. auf Amine unter Bildung von NH_3 und der Benzylidenderivate der Amine, Einwirkg. auf Säureamide. Br. Lachowicz. 695—698.

Hydrochinon: Bildg. bei der Einwirkg. von Piperidin auf Chinon. Darst. von Dipiperylchinon aus Hydrochinon und Piperidin, Einwirkg. von Diäthyl-, Dipropyl- und Diamylamin auf Hydrochinon. Br. Lachowicz. 506—509.

Hydro-ψ-flavenol: Darst. aus Pseudoflavenol, Eig. seines Chlorhydrats; ist wahrscheinlich Tetrahydropseudoflavenol. Überf. in α-Oxyisophtalsäure, *p*-Oxybenzoësäure und wenig Salicylsäure durch Kalischmelze. H. Weidel u. M. Bamberger. 110—112.

Hydro-*p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin, s. *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin.

Hydrosulfide der Alkalien: Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen dieselben. Phenole (Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol,

Phloroglucin, Oxyhydrochinon, Katechin, Kinoin) greifen KHS- oder NaHS-Lösungen nicht an, aromatische Oxysäuren (*o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoësäure, Phloretinsäure, *p*-Cumarsäure, Thymooxycuminsäure, α-Oxy-*i*-phtalsäure, Oxyterephtalsäure, *s*-Dioxybenzoësäure, Protocatechusäure, Gallussäure, Gerbsäuren) entwickeln soviel H_2S, als den Carboxylgruppen entspricht. Die Methode zur Basicitätsbest. der Säuren vom Verf. ist daher auch für Oxysäuren brauchbar. Fritz Fuchs. 1143 bis 1147.

Hydroxylamin, salzsaures: Über die Verwendung desselben in der quantitativen Analyse. Einleitung. Quantitative Abscheidung des metallischen Silbers durch Hydroxylaminchlorhydrat aus Silbernitrat, Chlor-, Brom- und Jodsilber, deren Lösungen in Natriumthiosulfat und aus Kaliumsilbercyanid. Alexander Lainer. 533—536.

I.

Indoaniline: Beziehung zu den substituirten Chinonimiden. Ernst v. Bandrowski. 137.

Indol: Bildg. von Ölen mit Indolreaction aus Strychnin, Beziehung zwischen Indol und Carbazol. W. F. Loebisch u. H. Malfatti. 631—633.

Indophenole: Beziehung zu den substituirten Chinonimiden. Ernst v. Bandrowski. 137.

Induline: Bildg. aus Azophenin und Anilin. Ernst v. Bandrowski. 420.

Invertzucker: Nachweis, dass derselbe aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose besteht. M. Hönig u. L. Jesser. 575—577.

Isochinolin: Bildg. aus der sog. Dimethoxylcinchoninsäure aus Papaverin. Beziehungen zu den Opiumalkaloiden. Guido Goldschmiedt. 342 bis 348.

— Oxydation des Isochinolinbenzylchlorids zu Benzylphtalimid. Guido Goldschmiedt. 359.

— Zur Kenntniss desselben. Einleitung. Oxydation des *i*-Chinolins durch $KMnO_4$ in neutraler Lösung zu Phtalimid, Besprechung einschlägiger früherer Versuche. Darst. des Isochinolinäthylbromids, Oxydation durch $KMnO_4$ zu Äthylphtalimid und einer nicht näher untersuchten Säure. Darst. und Eig. des Isochinolinbenzylchlorids, Oxydation desselben zu Benzylphtalimid. Darst. Eig. Zus., Reactionen des Isochinolinphenacylbromids, Überf. in das Nitrat; Eig. Zus. des letzteren, physiologische Wirkung (Siegmund Exner). Oxydation des Isochinolinphenacylbromids mit $KMnO_4$ zu Phenacylphtalimid (Eig. Zus.), Benzoësäure und Phtalimid. Theoretisches. Bildg. von Benzoësäure bei der Oxydation des Isochinolins und seiner Benzylchloridverbindung. Guido Goldschmiedt. 675—684.

Isoglycerinsäure: Bildg. ihres Barytsalzes bei der Einwirkg. von Barythydrat auf Peroxyprotsäure, Eig. Zus. Verschiedenheit von Glycerin-

säure und den bekannten Säuren der Formel $C_3H_4O_3$. Const. Richard Maly. 274—278, 282.

Isolinusinsäure, s. *i*-Linusinsäure.

Isoölsäure: Vorkommen im Destillatstearin. Rudolf Benedikt. 519—520.

Isothermen: Gleichung der Isothermen des Wasserstoffs. Siegmund v. Wroblewski. 1104—1105.

Isotrioxystearinsäure: Darst. Eig. Zus., Säurezahl, Säure- und Verseifungszahl der acetylirten Säure, Reduction zu Stearinsäure, Salze. K. Hazura u. A. Grüssner. 476—477, 480—482.

J.

Japanwachs enthält kein Dipalmitin. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 526.

Jod: Potentialdifferenz gegen Mg und Pt. Franz Exner u. J. Tuma. 940.

Jodelement Mg | J | Pt, siehe Elemente, galvanische.

K.

Kaliummanganat: Einwirkg. auf ungesättigte Fettsäuren. K. Hazura. 474.

Kaliumpermanganat: Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit demselben (s. Fettsäuren, ungesättigte). K. Hazura. 469—474.

— Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch dasselbe (s. Fettsäuren, ungesättige). K. Hazura und A. Grüssner. 947—955.

Kaliumsalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Kaliumsulfhydrat: Verhalten seiner wässrigen Lösungen, Anwendung zur Basicitätsbestimmung von Säuren. Fritz Fuchs, 1132—1141.

— s. auch Hydrosulfide.

Kaliumxanthogenat: Einwirkg. auf Phenole unter Bildung von Dithiocarbonsäuren. E. Lippmann und F. Fleissner. 296—298, 305—307.

Katechin, s. Phenole.

Kawain, s. Methysticin.

Kinoin, s. Phenole.

Knallquecksilber: Einwirkg. von H_2SO_4 (dabei Bildg. von N_2O und CO). F. Emich. 393.

Kobaltnitrat: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Körper $C_2H_8N_3PS_2O_2$: Darst. aus P_2S_5 und Harnstoff, Eig., Krystallform (Kohn), Zus., Silbersalze, Zersetzungen mit NaBrO, NaOH, PbO, Jodlösung, HCl, Const. Carl v. Kutschig. 406—413.

Körper $C_{20}H_{18}O_5$, s. Cubebin.

Kohle: Potentialdifferenz gegen andere Substanzen. Franz Exner und J. Tuma. 912, 929—930, 943.

Kohlehydrate: Zur Kenntniss derselben (III. Abhandlung). Darst. und Eig. reiner Lävulose, Krystallwassergehalt, Darst. krystallwasserfreier Lävulose. Drehungsvermögen der letzteren in wässriger Lösung: Kritik der bisherigen Bestimmungen, Methode und Apparate, Beobachtungsresultate, Änderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur und Concentration, berechnetes Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose, Erklärung der Differenzen zwischen den Beobachtungen der Verfasser und Herzfelds durch die mangelhafte Reinigungsmethode des Letzteren. Kupferreductionsvermögen der Lävulose: Kritik der Versuche Lehmanns, Einfluss der Kochdauer, Methode, Beobachtungsresultate, Abhängigkeit der Kupfermenge von der Lävulosemenge, Erklärung der Differenzen gegen Lehmanns Angaben. Spec. Gew. der festen Lävulose und ihrer wässrigen Lösungen. Berechnung der Zusammensetzung des Invertzuckers aus dem Drehungsvermögen, Einfluss der Dextrose auf das Drehungsvermögen der Lävuloselösungen; Nachweis, dass der Invertzucker aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose besteht, aus der Übereinstimmung des Drehungsvermögens künstlich bereiteter Gemische von gleichen Theilen derselben mit dem des Invertzuckers. Zus. des Rohrzuckers. Zusammenfassung. M. Hönig und L. Jesser. 562—578.

Kohlensäure: Bildung aus zuckerhaltigen Nährböden durch den *Bacillus strumitis Tavel.* James Kunz. 362—363.

— Über die Amide derselben im weitesten Sinne des Wortes. Allgemeines über die Amide der Kohlensäure. Methoden zur quantitativen Spaltung derselben in CO_2 und NH_3. Nachweis, dass sich Cyanamid (Flüchtigkeit desselben), Biuret, Amidodicyansäure, Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Melamin, Ammelin, Biuretdicyanamid, Melem, Ammelid, Cyamelursäure, Melam, Mellon, Mellonwasserstoff glatt in CO_2 und NH_3 überführen lassen. Zers. von Harnstoff, Guanidincarbonat, Dicyandiamid, Biuret, Cyanursäure, Melem und Mellon durch Wasser bei 300° in CO_2 und NH_3. Nachweis, dass Knallquecksilber und fulminursaures Ammon beim Erhitzen mit H_2SO_4 nicht glatt in CO_2 und NH_3 zerfallen (beim ersteren bildet sich u. a. N_2O und CO). Zusammenfassung. F. Emich. 378—394.

— Potentialdifferenz gegen Hg. Franz Exner und J. Tuma. 927.

Kohlenwasserstoffe, aromatische: Über molekulare Umlagerungen bei Synthesen derselben mittelst Aluminiumchlorids. Historisches. Einw. von Isobutylchlorid und $AlCl_3$ auf Benzol: Bildung von tertiärem Butylbenzol (Trimethylphenylmethan) neben etwas Isobutylen und Dibutylbenzol (Eig.). Eig. Zus., Bromproduct des tertiären Butylbenzols, Verschiedenheit von dem aus *i*-Butyljodid, Brombenzol und Natrium dargestellten *i*-Butylbenzol (Bromderivat desselben). Kritik der Arbeit Gossin's hierüber. Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an tertiärem Butylbenzol. Darst. desselben aus tertiärem Butylchlorid (Darst. desselben), $AlCl_3$ und Benzol. Darst. von secundärem Butyl-

benzol aus *n*-Butylchlorid (Darst.), Benzol und $AlCl_3$ und aus α-Phenylbromäthyl, C_2H_5J und Natrium, Eig. Zus. Bromproduct, Verschiedenheit von *n*-Butylbenzol, Oxydation zu Acetophenon und Benzoësäure. Darst. des Amylbenzols aus *i*-Amylchlorid, $AlCl_3$ und Benzol, Eig., Verschiedenheit vom *i*-Amylbenzol von Fittig und Tollens (Darst. des αβ-Dibrom-*i*-amylbenzols), Dibromderivat, Const., Vergleichung mit dem nach Essner aus tertiärem Amylchlorid (Darst.) dargestellten tertiären Amylbenzol (Eig., Dibromderivat). Einwirkg. von $AlCl_3$ auf *i*-Butylchlorid. Erklärung der bei der $AlCl_3$-Reaction eintretenden Umlagerungen. Theoretisches über den Verlauf der $AlCl_3$-Synthesen. Julian Schramm. 613—625.

— — Verhalten gegen Brom. Julian Schramm. 842—853.

Kommabacillen, Koch'sche: Bildg. von Ptomainen (u. a. Spermin) und Bernsteinsäure durch dieselben. James Kunz. 372—377.

Korksäure: Bildung aus Stearolsäure mit $KMnO_4$. K. Hazura und A. Grüssner. 953—954.

Kraft, elektromotorische, s. Potential.

***o*-Kresol:** Bildung bei der Destillation des Pseudoflavenols mit Zinkstaub. H. Weidel und M. Bamberger. 108—109.

Kritischer Zustand: Berechnung des kritischen Drucks, Volumens, der kritischen Temp. und Dichte für Wasserstoff; Besprechung älterer Berechnungen der kritischen Constanten verschiedener Gase. Kritische Temperatur des Stickstoffs. Sigmund v. Wroblewski. 1105—1124.

Krystallform von: Acetylcincholeupon 814 (K. Lippitsch), Amido-*p*-Phenylchinolin 141 (v. Lang), *p*-Azoxytoluol 832 (V. v. Zepharovich), Bromcholesterylacetat 433 (V. v. Zepharovich), Bromcitracon-α-Bromnaphtil 291 (K. Vrba), Cholesterylacetat 429 (V. v. Zepharovich), Cholesterylbenzoat 435 (V. v. Zepharovich), Cincholeuponchlorhydrat 806 (K. Lippitsch), Cincholeuponsäure 801 (K. Lippitsch), Cincholeuponsäurechlorhydrat 797 (K. Lippitsch), Citracon-α-Naphtil 288 (K. Vrba), Dithio-*o*-oxychinolincarbonsaurem Ammon 298 (J. Hockauf), Glutaminsäure 279 (F. Kohn), Hemipinsäure 770 (Brezina), Körper $C_2H_8N_3PS_2O_2$ 407 (F. Kohn), Metahemipinsäure 774 (Brezina) Nitroresorcindisulfosaurem Kali 1129 (A. Gehmacher), Nitrosocincholeuponsäure 795 (K. Lippitsch), α-Oxycamphoronsäure 711 (v. Zepharovich), β-Oxycamphoronsäure 720 (v. Zepharovich), *o*-Oxychinolincarbonsäurechlorhydrat 301 (J. Hockauf), Parvolinplatinchlorhydrat 645 (R. Köchlin), Platindoppelsalz der Base $C_{12}H_{19}N$ 653 (R. Köchlin), Tetraäthylphloroglucin 885 (R. Köchlin), Tetranitro-*p*-azotoluol 840 (V. v. Zepharovich), Trinitro-*p*-azotoluol 836 (V. v. Zepharovich), *p*-Xylenylbromid 1151 (F. Kohn).

Kuhbutterfett: Verseifung mit unzureichender alkoholischer Kalilauge. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor. 526.

Kupfer: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—931, 943.

Kohlehydrate: Zur Kenntniss derselben (III. Abhandlung). Darst. und Eig. reiner Lävulose, Krystallwassergehalt, Darst. krystallwasserfreier Lävulose. Drehungsvermögen der letzteren in wässriger Lösung: Kritik der bisherigen Bestimmungen, Methode und Apparate, Beobachtungsresultate, Änderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur und Concentration, berechnetes Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose, Erklärung der Differenzen zwischen den Beobachtungen der Verfasser und Herzfelds durch die mangelhafte Reinigungsmethode des Letzteren. Kupferreductionsvermögen der Lävulose: Kritik der Versuche Lehmanns, Einfluss der Kochdauer, Methode, Beobachtungsresultate, Abhängigkeit der Kupfermenge von der Lävulosemenge, Erklärung der Differenzen gegen Lehmanns Angaben. Spec. Gew. der festen Lävulose und ihrer wässrigen Lösungen. Berechnung der Zusammensetzung des Invertzuckers aus dem Drehungsvermögen, Einfluss der Dextrose auf das Drehungsvermögen der Lävuloselösungen; Nachweis, dass der Invertzucker aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose besteht, aus der Übereinstimmung des Drehungsvermögens künstlich bereiteter Gemische von gleichen Theilen derselben mit dem des Invertzuckers. Zus. des Rohrzuckers. Zusammenfassung. M. Hönig und L. Jesser. 562—578.

Kohlensäure: Bildung aus zuckerhaltigen Nährböden durch den *Bacillus strumitis Tavel.* James Kunz. 362—363.

— Über die Amide derselben im weitesten Sinne des Wortes. Allgemeines über die Amide der Kohlensäure. Methoden zur quantitativen Spaltung derselben in CO_2 und NH_3. Nachweis, dass sich Cyanamid (Flüchtigkeit desselben), Biuret, Amidodicyansäure, Dicyandiamid, Dicyandiamidin, Melamin, Ammelin, Biuretdicyanamid, Melem, Ammelid, Cyamelursäure, Melam, Mellon, Mellonwasserstoff glatt in CO_2 und NH_3 überführen lassen. Zers. von Harnstoff, Guanidincarbonat, Dicyandiamid, Biuret, Cyanursäure, Melem und Mellon durch Wasser bei 300° in CO_2 und NH_3. Nachweis, dass Knallquecksilber und fulminursaures Ammon beim Erhitzen mit H_2SO_4 nicht glatt in CO_2 und NH_3 zerfallen (beim ersteren bildet sich u. a. N_2O und CO). Zusammenfassung. F. Emich. 378—394.

— Potentialdifferenz gegen Hg. Franz Exner und J. Tuma. 927.

Kohlenwasserstoffe, aromatische: Über molekulare Umlagerungen bei Synthesen derselben mittelst Aluminiumchlorids. Historisches. Einw. von Isobutylchlorid und $AlCl_3$ auf Benzol: Bildung von tertiärem Butylbenzol (Trimethylphenylmethan) neben etwas Isobutylen und Dibutylbenzol (Eig.). Eig. Zus., Bromproduct des tertiären Butylbenzols, Verschiedenheit von dem aus *i*-Butyljodid, Brombenzol und Natrium dargestellten *i*-Butylbenzol (Bromderivat desselben). Kritik der Arbeit Gossin's hierüber. Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an tertiärem Butylbenzol. Darst. desselben aus tertiärem Butylchlorid (Darst. desselben), $AlCl_3$ und Benzol. Darst. von secundärem Butyl-

benzol aus *n*-Butylchlorid (Darst.), Benzol und $AlCl_3$ und aus α-Phenylbromäthyl, C_2H_5J und Natrium, Eig. Zus. Bromproduct, Verschiedenheit von *n*-Butylbenzol, Oxydation zu Acetophenon und Benzoësäure. Darst. des Amylbenzols aus *i*-Amylchlorid, $AlCl_3$ und Benzol, Eig., Verschiedenheit vom *i*-Amylbenzol von Fittig und Tollens (Darst. des αβ-Dibrom-*i*-amylbenzols), Dibromderivat, Const., Vergleichung mit dem nach Essner aus tertiärem Amylchlorid (Darst.) dargestellten tertiären Amylbenzol (Eig., Dibromderivat). Einwirkg. von $AlCl_3$ auf *i*-Butylchlorid. Erklärung der bei der $AlCl_3$-Reaction eintretenden Umlagerungen. Theoretisches über den Verlauf der $AlCl_3$-Synthesen. Julian Schramm. 613—625.

— — Verhalten gegen Brom. Julian Schramm. 842—853.

Kommabacillen, Koch'sche: Bildg. von Ptomainen (u. a. Spermin) und Bernsteinsäure durch dieselben. James Kunz. 372—377.

Korksäure: Bildung aus Stearolsäure mit $KMnO_4$. K. Hazura und A. Grüssner. 953—954.

Kraft, elektromotorische, s. Potential.

***o*-Kresol:** Bildung bei der Destillation des Pseudoflavenols mit Zinkstaub. H. Weidel und M. Bamberger. 108—109.

Kritischer Zustand: Berechnung des kritischen Drucks, Volumens, der kritischen Temp. und Dichte für Wasserstoff; Besprechung älterer Berechnungen der kritischen Constanten verschiedener Gase. Kritische Temperatur des Stickstoffs. Sigmund v. Wroblewski. 1105—1124.

Krystallform von: Acetylcincholeupon 814 (K. Lippitsch), Amido-*p*-Phenylchinolin 141 (v. Lang), *p*-Azoxytoluol 832 (V. v. Zepharovich), Bromcholesterylacetat 433 (V. v. Zepharovich), Bromcitracon-α-Bromnaphtil 291 (K. Vrba), Cholesterylacetat 429 (V. v. Zepharovich), Cholesterylbenzoat 435 (V. v. Zepharovich), Cincholeuponchlorhydrat 806 (K. Lippitsch), Cincholeuponsäure 801 (K. Lippitsch), Cincholeuponsäurechlorhydrat 797 (K. Lippitsch), Citracon-α-Naphtil 288 (K. Vrba), Dithio-*o*-oxychinolincarbonsaurem Ammon 298 (J. Hockauf), Glutaminsäure 279 (F. Kohn), Hemipinsäure 770 (Brezina), Körper $C_2H_8N_3PS_2O_2$ 407 (F. Kohn), Metahemipinsäure 774 (Brezina) Nitroresorcindisulfosaurem Kali 1129 (A. Gehmacher), Nitrosocincholeuponsäure 795 (K. Lippitsch), α-Oxycamphoronsäure 711 (v. Zepharovich), β-Oxycamphoronsäure 720 (v. Zepharovich), *o*-Oxychinolincarbonsäurechlorhydrat 301 (J. Hockauf), Parvolinplatinchlorhydrat 645 (R. Köchlin), Platindoppelsalz der Base $C_{12}H_{19}N$ 653 (R. Köchlin), Tetraäthylphloroglucin 885 (R. Köchlin), Tetranitro-*p*-azotoluol 840 (V. v. Zepharovich), Trinitro-*p*-azotoluol 836 (V. v. Zepharovich), *p*-Xylenylbromid 1151 (F. Kohn).

Kuhbutterfett: Verseifung mit unzureichender alkoholischer Kalilauge. Rudolf Benedikt und Mathias Cantor. 526.

Kupfer: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—931, 943.

Kupferoxyd: Verbindung mit $CuSO_4$ und Methylanilin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 514.

Kupferoxydsalze: Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf dieselben (s. Natriumthiosulfat). G. Vortmann. 165—179.

Kupfersalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 910—915, 930—931.

— s. auch Cuprothiosulfatdoppelsalze.

Kupfersulfat: Verhalten gegen Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, α- und β-Naphtylamin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 514—515.

Kupfersulfür: Bildung aus Cupronatriumthiosulfat durch kochendes Wasser. G. Vortmann. 174—175.

Kynurin: Abscheidung aus dem bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure entstehenden Syrup, Eig. Zus., basisches und neutrales Chlorhydrat, Chloroplatinat, Bildung aus Cinchoninsäure. Zd. H. Skraup. 801—803, 818—823.

L.

Lävulose: Darst. Eig. Krystallwassergehalt. Darst. wasserfreier Lävulose. Drehungsvermögen ihrer wässerigen Lösungen. Abhängigkeit desselben von Temp. und Concentration, berechnetes Drehvermögen der wasserfreien Lävulose; Kritik der Reinigungsmethode Herzfelds. Kupferreductionsvermögen, Einfluss der Kochdauer, Abhängigkeit von der Lävulosemenge. Spec. Gewicht der festen Lävulose und ihrer wässeriger Lösungen. Zus. des Invertzuckers. M. Hönig und L. Jesser. 562—578.

Laktid: Bildg. Robert Leipen. 45.

Laudanin: Optisches Drehungsvermögen. Guido Goldschmiedt. 44.

Leinöl, s. Leinölsäure und Öle, trocknende.

Leinölsäure: Oxydation zu Dioxystearinsäure, Sativinsäure, Linusinsäure und *i*-Linusinsäure; daher enthält sie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und *i*-Linolensäure. Bromirung der Leinölsäure. K. Hazura. 180—197.

— Verhalten beim Destilliren (Zerfall in Sebacinsäure und andere Körper); Besprechung einer Arbeit von Norton und Richardson. K. Hazura und A. Grüssner. 205—207.

— Einwirkg. des Luftsauerstoffes auf dieselbe und ihre Salze (s. auch Linoleïnsäure). A. Bauer und K. Hazura. 461—464.

Leuchtvermögen von *Bacterium phosphorescens,* siehe diesen.

Leucin: Bildg. desselben und einer Verbindung oder eines Gemenges desselben mit Amidovaleriansäure (zu gleichen Molekülen, Eig. desselben) bei der Einwirkg. von Ätzbaryt auf Peroxyprotsäure. Richard Maly. 280—283.

Licht: Über den Einfluss desselben auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkg. der Halogene auf aromatische Verbindungen. Einleitung. Einwirkg. von Brom auf *i*-Propylbenzol 1. bei Lichtabschluss,

2. bei Gegenwart von Jod, in beiden Fällen Bildung von *p*- und *o*-Brom-*i*-propylbenzol (Siedep.), 3. im directen Sonnenlicht: Bildg. von ex-Dibrom-*i*-propylbenzol (Eig., BrH-Abspaltung beim Destilliren). Einwirkg. von Brom auf *i*-Butylbenzol bei Lichtabschluss oder mit Jod (Bildg. von Brom-*i*-butylbenzol, Eig. Zus., Oxydation zu *p*-Brombenzoesäure) und im directen Sonnenlicht (das Reactionsproduct zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung eines bei 180—185° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffes, der mit dem *i*-Butenylbenzol von Perkin wahrscheinlich nicht identisch ist). Einwirkg. von Brom auf secundäres Butylbenzol, bei Lichtabschluss oder mit Jod unter Bildg. eines *es*-Brombutylbenzols (Eig. Zus., Oxydation zu *p*-Brombenzoesäure), im Licht unter Bildg. eines öligen Bromids (Eig.). Einwirkung von Brom bei Lichtabschluss oder mit Jod auf tertiäres Butylbenzol (Trimethylphenylmethan), Bildg. eines *es*-Brombutylbenzols (Eig. Zus., Verhalten gegen Oxydationsmittel). Unempfindlichkeit des Trimethylphenylmethans und seines *es*-Bromderivates gegen Brom im Sonnenlicht. Einwirkg. von Brom auf *i*-Amylbenzol bei Lichtabschluss oder mit Jod (Bildg. von *es*-Brom-*i*-amylbenzol, Eig. desselben, Zus., Oxydation zu *p*-Brombenzoesäure), ferner im Sonnenlicht (Bildg. des auch aus Brom und siedendem *i*-Amylbenzol dargestellten *ex*-Brom-*i*-amylbenzols, Überführung des letzteren in das *ex*-Dibrom-*i*-amylbenzol). Allgemeine Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung des Broms auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Julian Schramm. 842—853.

Linoleïnsäure: Kritik der Angaben Mulders über dieselbe (s. auch Öle, trocknende). A. Bauer und K. Hazura. 459—461.

Linolensäure: Vorkommen im Leinöl. Bildg. des Hexabromids. K. Hazura. 191—194.

— Vorkommen im Hanf-, Nuss- und Mohnöl. K. Hazura und A. Grüssner. 204—205.

***i*-Linolensäure:** Vorkommen in der Leinölsäure, Oxydation zu *i*-Linusinsäure, Hexabromid. K. Hazura. 181—183, 191—194.

— Vorkommen im Hanf-, Nuss- und Mohnöl. K. Hazura u. A. Grüssner. 204—205.

Linolsäure: Vorkommen im Leinöl. Bildg. des Tetrabromids (Tetrabromstearinsäure). K. Hazura. 191—194.

— Vorkommen im Hanf-, Nuss-, Mohn- und Cottonöl. K. Hazura und A. Grüssner. 204—205.

— Vorkommen im Olivenöl und anderen nicht trocknenden Ölen. K. Hazura und A. Grüssner. 944—946.

Linoxyn: Zerlegung des Mulder'schen Linoxyns in Glycerin und Säuren, Const. A. Bauer und K. Hazura. 465—468.

Linoxysäuren: Kritik der Angaben Mulders über rothe und weisse Linoxysäure, Natur derselben. A. Bauer und K. Hazura. 459—465.

Linusinsäure: Bildg. aus Leinölsäure, Eig., Reduction. K. Hazura. 185—187, 190—191.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Säuren aus Hanf-, Nuss- und Mohnöl. K. Hazura und A. Grüssner. 198—204.

i-**Linusinsäure:** Darst. aus Leinölsäure, Eig. Zus., Acetylproduct, Salze, Reduction. K. Hazura. 181—187, 190—191.

— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Säuren aus Hanf-, Nuss- und Mohnöl. K. Hazura und A. Grüssner. 198—204.

Löslichkeit: Über die Darst. von Normalvalerian- und Dipropylessigsäure aus Malonsäureäthylester und die Löslichkeit einiger Salze derselben. Einleitg. Darst. von durch Dipropylmalonsäureester verunreinigtem *n*-Propylmalonsäureester aus Malonsäureester, *n*-Propyljodid und Zink, Eig. Verseifung zu *n*-Propylmalonsäure (Eig. Zus., Kritik der Angaben Rudzinsky's) neben etwas Dipropylmalonsäure; Überführung der *n*-Propylmalonsäure in *n*-Valeriansäure. Eig. Zus. und Wasserlöslichkeit bei verschiedenen Temp. des *n*-valeriansauren Ag, Ca und Ba. Darst. des Dipropylmalonsäureesters aus Malonsäureester, *n*-Propyljodid und Zink, Siedep., Verseifung zu Di-*n*-Propylmalonsäure (Eig. Zus.). Überführung der letzteren in Dipropylessigsäure. Eig. Zus. und Wasserlöslichkeit bei verschiedenen Temp. des dipropylessigsauren Ag und Ca; Eig. des Ba-Salzes. Ernst Fürth. 308—322.

— Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der normalen Capronsäure und Diäthylessigsäure. Methode. Darst. Eig. und Wasserlöslichkeit des *n*-capronsauren Ag, Ca und Ba, des diäthylessigsauren Ag und Ca; Darst. und Eig. des diäthylessigsauren Ba. Paul Keppich. 589—601.

Lophin: Bildg. bei der Einwirkg. von Säureamiden auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 696, 698.

Luft: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 926—927.

M.

Magnesium: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten und Jod. Franz Exner und J. Tuma. 929—930, 940, 943.

Magnesiumsalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Malachitgrün: Leichte Darst. seiner Leukobase (aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und $POCl_3$). M. Nencki. 1148—1149.

Maleïnsäure, s. Brommaleïnsäure, Chlormaleïnsäure und Dibrommaleïnsäure.

Malonsäure: Einwirkg. ihrer Ester auf Dibrommaleïnsäureester und Natriumäthylat. Gustav Pum. 451, 455.

Malonsäureäthyläther: Über die Darst. von Normalvalerian- und Dipropylessigsäure aus demselben (s. Löslichkeit). Ernst Fürth. 308—322.

Mangan: Eine neue Bestimmungsmethode desselben. Princip. Oxydation des Manganoxyduls zu Übermangansäure in saurer (am besten salpetersaurer) Lösung durch Wismuttetroxyd. Methoden zur Titrirung der Übermangansäure: Unbrauchbarkeit der schwefligen Säure, Titration mit H_2O_2. Verhalten von H_2O_2 gegen $AgNO_3$. Best. des H_2O_2 in Haarfärbemitteln nach Priwoznik. Schwierigkeiten der Volhard'schen Mangantitrirung. Ausführung der neuen Methode mit Wismuttetraoxyd und H_2O_2, Beleganalysen. Darst. des Wismuttetraoxyds aus Wismutoxyd, Eig. Zus., Verhalten gegen HNO_3. Aufarbeitung der Wismutabfälle. Leopold Schneider. 242—254.

Manganoxydulsalze: Oxydation zu Übermangansäure mit Wismuttetraoxyd, quant. Best. Leopold Schneider. 242—251.

Mangansalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Mariotte, Gesetz von: Über das Verhalten der Gase zu demselben bei sehr hohen Temperaturen (s. Gase). C. Puschl. 93—98.

Mastix: Brechungsexponenten seiner Emulsion in Weingeist. A. Haschek. 900—901.

Medien, trübe: Über Brechungsexponenten derselben (s. Brechungsexponenten). A. Haschek. 900—902.

Melam: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 391.

Melamin: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 387—388.

Melanin: Bildg. aus Blutfarbstoff. J. Latschenberger. 55—92.

Melanurensäure: Const. A. Smolka und A. Friedreich. 707.

Melem: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 389, 392.

Mellon: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 391—392.

Mellonwasserstoff: Quant. Spaltung in CO_2 und NH_3. F. Emich. 392.

Metahemipinsäure, s. *m*-Hemipinsäure.

Metaldehyd, s. *m*-Aldehyd.

Metalle: Bestimmung der Potentialdifferenz gegen andere Substanzen. Franz Exner und J. Tuma. 903—943.

Methoxylbestimmung: Fehlergrenzen und Modification der Zeisel'schen Methode. J. Herzig. 543—544.

Methoxyle: Anzahl und Bestimmung derselben im Colchicin und Colchiceïn, sowie in der Tri- und Dimethylcolchicinsäure. S. Zeisel. 6—7, 13, 19.

Methyläthylacetaldehydderivate, s. Valeraldehydderivate.

Methyläthylacroleïn: Einwirkung von Ammoniak auf dasselbe. Historisches über die Einwirkungsproducte von NH_3 auf Aldehyde. Darst. des Methyläthylacroleïns aus Propionaldehyd. Einwirkg. von NH_3 bei 0° auf die ätherische, bei 100° auf die alkoholische Lösung des Methyläthylacroleïns; Eig. Zus. der in letzterem Falle entstehenden Substanz, Reinigungsversuche. Beim Erhitzen des von Alkohol befreiten Rohproductes auf 200° entstanden neben Methyläthylacroleïn NH_3, ein Hexylalkohol (?), ein Parvolin, eine Base $C_{12}H_{19}N$ und ein Pikolin. Eig. des Parvolins, Zus. Platindoppelsalz (Krystallform [Rudolf Köchlin]),

Vergleich mit anderen Parvolinen, Identität mit dem von Waage (aus Propionaldehyd), vielleicht auch denen von Williams und Thenius. Oxydation des Parvolins zu *i*-Cinchomeronsäure, Überführung der letzteren in Nikotinsäure, Const. des Parvolins. Base $C_{12}H_{19}N$: Eig. Zus.. Platindoppelsalz (Krystallform [Rudolf Köchlin]), Golddoppelsalz. Platindoppelsalz des entstandenen Pikolins. Eduard Hoppe. 634—657.

Methyläthylacroleïn: Einw. von schwefliger Säure auf dasselbe. Verhalten der ungesättigten Aldehyde gegen Natriumbisulfit. Resultate der Arbeit von Zeisel und Ališ über Addition von SO_2 an Crotonaldehyd. Darst. und Eig. des Additionsproductes von Methyläthylacroleïn und $NaHSO_3$. Einwirkg. von wässerigem SO_2 auf Methyläthylacroleïn bei 80° C., Bildung von Oxyhexandisulfosäure (Darst. Eig. Zus. ihres Ba-Salzes, Spaltung in $BaSO_3$ und Methyläthylacroleïn durch Barytwasser) und wenig Capronaldehydsulfosäure (sulfonirtem Capronaldehyd). Darst. des letzteren durch Erhitzen der wässerigen Lösung der Oxyhexandisulfosäure, Eig. Zus. seines Ba-Salzes. Anlagerung von SO_2 an Methyläthylacroleïn bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Capronaldehydsulfosäure, Oxydation der letzteren durch Brom und Wasser zu Sulfocapronsäure. Überführung des oxyhexandisulfosauren Baryts in Sulfocapronsäure durch Br und H_2O. Eig. der letzteren, Eig. und Zus. ihres Ba-, Ca- und Ag-Salzes. Reduction der Oxyhexandisulfosäure und der Capronaldehydsulfosäure durch Natriumamalgam zu sulfonirtem Hexylalkohol (im ersteren Falle neben etwas Hexylalkohol?), Eig. Zus. des Na-Salzes. Überführung desselben in ein Gemisch von Hexenyl- und Hexylalkohol durch Destillation mit Ätzkalk. Const. der erhaltenen Verbindungen. Eugen Ludwig. 658—674.

Methyläthylcarbincarbinol: Bildg. aus Oxypentansulfosäure. Felix Hugo Hayman. 1060—1064.

— Sulfosäuren desselben, s. Oxypentansulfosäuren.

Methyläthylessigsulfosäure: Darst. Eig. Zus. ihres Ba- und Ag-Salzes. Felix Hugo Hayman. 1064—1066.

Methyläthylphenylmethan, s. Butylbenzol, secundäres.

Methylalkohol: Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Methylalkohol und Wasser, Möglichkeit einer darauf gegründeten quant. Best. desselben in wässeriger Lösung. Richard Přibram. 492—496.

Methylanilin: Verhalten gegen $ZnCl_2$ und gegen $CuSO_4$; Darst. Eig. und Zus. seiner Verbindung mit $CuSO_4$ und CuO; Trennung von Anilin und Dimethylanilin. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 514—515.

Methylcolchiceïn: Darst. Eig. Zus., Const., Abspaltung von Methylamin durch HCl. G. Johanny und S. Zeisel. 867, 870—871.

Methylcolchicin: Darst. Eig. Zus. Überf. in Methylcolchiceïn durch HCl, Const. G. Johanny und S. Zeisel. 867—872.

Methyldioxychinolincarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_4$, s. Methylhydrodioxychinolincarbonsäure.

Methylhydrodioxychinolincarbonsäure: Bildung. Eig. Zus. S. Królikowski und M. Nencki. 212—216.

Methylpapaveriniumhydroxyd: Darst. Eig. Zus., Chlorid, Chloroplatinat, Dichromat, Pikrat. Alfred Stransky. 758—761.

***m*-Methyl-α-Phenylchinolin,** s. Pseudoflavolin, Pseudoflavanilin und Pseudoflavenol.

***m*-Methylphenylessigsäure:** Über einige Derivate derselben. Darst. des *m*-Xylylcyanids und der Säure; Methyl- und Äthylester. Einwirkg. von HNO_3 auf die Säure mit und ohne Kühlung; in letzterem Falle Bildung der Dinitro-*m*-methylphenylessigsäure (Eig. Zus., Spaltung in bei 93° schmelzendes Dinitroxylol und CO_2, Methyl- und Äthylester). M. Seńkowski. 854—856.

β-Methylpyridin: Bildg. aus Strychnin. W. F. Loebisch und H. Malfatti. 632.

Methylquercetin: Methoxylbestimmung. J. Herzig. 544.

— s. auch Methylrhamnetin.

Methylrhamnetin: Darst. Eig. Zus. Acetylproduct, Identität mit Methylquercetin, Überführung in Quercetin. J. Herzig. 552—556.

***m*-Methyl-α-toluylsäure,** s. *m*-Methylphenylessigsäure.

Methyltrihydro-*o*-oxychinolincarbonsäure: Eig. Zus. Verhalten im Thierkörper. S. Królikowski und M. Nencki. 212—216.

Methysticin: Notiz über dasselbe. Historisches. Eig. Zus. Überführung durch Kalischmelze in Protokatechusäure, durch kochende Kalilauge in einen bei 180° schmelzenden Körper (Eig. Zus.), der bei der Oxydation Piperonylsäure liefert. C. Pomeranz. 863—864.

Milchsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 33.

— s. auch Äthylidenmilchsäure und Gährungsmilchsäure.

Mohnöl, s. Öle, trocknende.

Mohnölsäure: Oxydation, Bestandtheile. K. Hazura und A. Grüssner. 198—205.

— Oxydation derselben mit $KMnO_4$. K. Hazura. 472—474.

Monobrom-α-Naphtylamin: Darst. aus Bromcitracon-α-Bromnaphtil und aus Bromacetnaphtalid. Eig. Zus. Th. Morawski und M. Gläser. 292—294.

Monobrom-β-Naphtylamin: Darst. aus Bromcitracon-β-Bromnaphtil. Eig. Zus., Vergleich mit dem von Cosiner. Th. Morawski und M. Gläser. 292—295.

Monochloressigsäure: Einfluss derselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 502—503.

Mononitro-*p*-azotoluol, s. Azotoluole.

Mononitro-ψ-flavenol: Bildg. bei der Behandlung von Pseudoflavanilin mit KNO_2 und HCl. Eig. Zus. H. Weidel und M. Bamberger. 104—107.

Myricylalkohol: Vorkommen im Schellackwachs. Eig. Zus. seines Acetats. Rudolf Benedikt und Ferd. Ulzer. 580—584.

N.

α-Naphtilbenzil: Darst. aus α-Naphtylamin und Benzil, Eig. Zus. Franz Xaver Bandrowski. 691—692.

Naphtochinon: Einwirkg. auf Piperidin. Br. Lachowicz. 506, 509.

β-Naphtol: Über die Oxydation desselben zu *o*-Zimmtcarbonsäure. Einleitg. Oxydation des β-Naphtols mit alkalischer Permanganatlösung zu *o*-Zimmtcarbonsäure (Eig. Schmelzp. Zus., Umlagerung in das innere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat), Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid (Schmelzp. Eig. Zus.) und einen Farbstoff. Basicitätsbestimmung der *o*-Zimmtcarbonsäure und des inneren Anhydrids der Benzhydrylessigcarbonsäure, Const. Identität mit den gleichnamigen Säuren von Gabriel und Michael. Reinigung und Eig. des bei der Oxydation entstehenden Farbstoffes. Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt. 527—532.

α-Naphtylamin: Verhalten gegen $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $HgCl_2$ und $Hg_2(NO_3)_2$. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 515.

— Condensation mit Benzil. Franz Xaver Bandrowski. 691—692.

— Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 698.

β-Naphtylamin: Verhalten gegen $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$ und $CuSO_4$; Darst. Eig. Zus. der Verbindung mit letzterem. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 515—516.

— Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 698.

Naphtylamine: Über die Einwirkg. von Citraconsäure auf dieselben. Einleitung. Darst. Eig. und Zus. der sauren Citraconate von α- und β-Naphtylamin. Darst. Eig. und Zus. des Citracon-α-Naphtils; Krystallform desselben (K. Vrba). Darst. Eig. und Zus. des Citracon-β-Naphtils. Darst. Eig. Zus. des Bromcitracon-α-Bromnaphtils und des Bromcitracon-β-Bromnaphtils. Krystallform des ersteren (K. Vrba). Zerlegung der Bromproducte durch KHO; Bildg. von Monobrom-α-Naphtylamin (Eig. Zus., Identität mit dem von Rother im unreinen Zustand aus Bromacetnaphtalid erhaltenen Product, Reindarstellung des letzteren), beziehungsweise Monobrom-β-Naphtylamin (Eig. Zus., Vergleich mit dem Monobrom-β-Naphtylamin von Cosiner aus Acetbrom-β-Naphtalid). Resultatlose Versuche zur Darst. von Citraconnaphtaliden. Th. Morawski und M. Gläser. 284—295.

Narkotin: Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus demselben (Hemipinsäure) und aus Papaverin (s. Hemipinsäure). Guido Goldschmiedt und O. Ostersetzer. 762—777.

Natrium: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929, 943.

Natriumsalze: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 38—41.

— Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Natriumsulfhydrat: Verhalten seiner wässerigen Lösungen, Anwendung zur Basicitätsbest. von Säuren. Fritz Fuchs. 1132—1141.

— s. auch Hydrosulfide.

Natriumthiosulfat: Über die Einwirkg. desselben auf Kupferoxydsalze. Einleitg. Historisches. Bildg. von Natriumtetrathionat bei der Reaction. Kritik der Angabe Kessels über Bildung von H_2SO_4 dabei. Darst. Eig. Zus. der Salze $Cu_2S_2O_3$. $Na_2S_2O_3$. $3H_2O$, $3Cu_2S_2O_3$. $2Na_2S_2O_3$ mit 8 und 3 Mol. H_2O (Bildg. aus dem ersten Salz durch kaltes Wasser, Zers. durch kochendes Wasser in Cu_2S, Na_2SO_4, H_2SO_4, S und SO_2). Kritik der Angaben von Lenz, Siewert, Kessel, Jochum und v. Hauer; Nichtbildung des Cuprothiosulfats. Darst. Eig. Zus. der Salze $Cu_2S_2O_3$. $2BaS_2O_3$. $7H_2O$, $Cu_2S_2O_3$. $2Na_2S_2O_3$ mit 4 und 2 Mol. H_2O, $Cu_2S_2O_3$. $3Na_2S_2O_3$. $2H_2O$ und $Cu_2S_2O_3$. $4Na_2S_2O_3$. $6H_2O$. G. Vortmann. 165—179.

Nickelsalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Nikotinsäure: Bildg. aus dem Parvolin aus Methyläthylakroleïn. Eduard Hoppe. 649—651.

***m*-Nitranilin:** Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 697.

***p*-Nitranilin:** Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 697.

Nitrate: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931—932.

Nitro-*p*-azotoluole, s. Azotoluole.

***o*-Nitrobenzylchlorid:** Über das Additionsproduct von Papaverin und Orthonitrobenzylchlorid (s. Papaverin). Erhard v. Seutter. 857—862.

Nitrocholesterin: Darst. Eig. Oxydation. Friedrich Reinitzer. 440.

Nitro-ψ-flavenol, s. Mononitro-ψ-flavenol.

Nitro-*m*-methylphenylessigsäuren, s. *m*-Methylphenylessigsäure.

Nitrooxy-*p*-Phenylchinolin: Bildg. bei der Einwirkg. von KNO_2 und HCl auf Amido-*p*-Phenylchinolin. H. Weidel und G. v. Georgievics. 143.

Nitroresorcindisulfosäure: Darst. ihres K-Salzes, Eig. Krystallform (Arthur Gehmacher), Zus. Überführung in Styphninsäure und in Amidoresorcindisulfosäure. Ferdinand Ulzer. 1128—1130.

Nitrosocincholeupon: Darst. Eig. Zus., Ca-Salz, Überführung in Cincholeupon. Zd. H. Skraup. 816—818.

Nitrosocincholeuponsäure: Darst. Eig. Zus., Krystallform (K. Lippitsch), Ba-Salz, Reactionen, Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Rückverwandlung in Cincholeuponsäure. Zd. H. Skraup. 793—797.

Nitrosoresorcindisulfosäure: Bildg. ihres K-Salzes bei der Einwirkg. von KNO_2 und Essigsäure auf resorcindisulfosaures Kali, Eig. Zus., Überführung in nitroresorcindisulfosaures Kali. Ferdinand Ulzer. 1127—1129.

***p*-Nitrotoluol:** Überführung in *p*-Azotoluol, zwei Azoxytoluole und Hydrazotoluol. J. V. Janovsky. 828—831.

Nussöl, s. Öle, trocknende.

Nussölsäure: Oxydation, Bestandtheile. K. Hazura und A. Grüssner. 198—205.

O.

Öle, nicht trocknende: Vorkommen von Linolsäure in denselben. K. Hazura und A. Grüssner. 946.

Öle, trocknende: Über dieselben. Einleitung. Kritik der Angaben Mulders über Linoxysäure und Linoleïnsäure; letztere ist eine bereits theilweise oxydirte Leinölsäure. Einwirkg. des Luftsauerstoffs auf Leinöl- und Hanfölsäure und deren Salze unter verschiedenen Umständen. Die erhaltenen Producte addiren Jod, sind also nur theilweise oxydirt. Die Oxydation geht um so schneller, je mehr Linolensäure vorhanden ist. Nachweis alkoholischer Hydroxylgruppen in den oxydirten trocknenden Ölsäuren durch Acetylirung. Anhydridbildung aus den oxydirten Säuren durch jahrelange Einwirkung von Luft oder durch kürzere Einwirkung bei höherer Temperatur unter Bildung ätherunlöslicher Körper, die durch Alkalien in ätherlösliche Säuren übergeführt werden. Kritik der Mulder'schen Angaben über rothe Linoxysäure. Gleichartigkeit des Oxydationsvorganges bei Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl. Nachweis, dass jahrelang an der Luft gestandenes Leinöl freie Säure enthält. Zerlegung des Mulder'schen Linoxyns durch Kalilauge in Glycerin und Säuren, die noch Jod addiren; das Linoxyn ist daher ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid. Die Oxydation der trocknenden Öle ergreift wahrscheinlich zuerst das Glycerin der gesättigten Glyceride (daher die Bildung freier Säure); dann aber wird das Linoleïn zu Glyceriden von Oxyleinölsäuren oxydirt unter Bildung eines ätherunlöslichen Körpers, den die Verfasser Oxylinoleïn nennen. Möglichkeit der Bildung von Anhydriden der Oxyleinölsäuren bei langer Lufteinwirkung. A. Bauer und K. Hazura. 459—468.

Ölsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 37.

— Vorkommen im Leinöl, Bildung des Dibromids. K. Hazura. 191—194.

— Vorkommen im Hanf-, Nuss-, Mohn- und Cottonöl. K. Hazura und A. Grüssner. 204—205.

— Vorkommen im Schellackwachs. Rud. Benedikt und Ferd. Ulzer. 582.

— Menge derselben im Olivenöl. K. Hazura und A. Grüssner. 944—946.

— s. auch Oleïn.

i-**Ölsäure,** s. Isoölsäure.

Ölsäuren, trocknende: Über dieselben (V. Abhandlung). Oxydation der Leinölsäure zu Dioxystearinsäure, Sativinsäure (Eig., Schmelzp.), Linusinsäure (Eig.) und *i*-Linusinsäure (Eig. Zus. Acetylproduct, Salze). Daher Vorkommen einer zweiten Säure $C_{18}H_{30}O_2$ (*i*-Linolensäure) im Leinöl. Reduction der Sativinsäure zu Stearinsäure mit PJ_3; daher Const. der Sativinsäure als Tetraoxystearinsäure. Reductionsversuche mit Linusinsäure und *i*-Linusinsäure. Mengenverhältniss der Bestandtheile der flüssigen Leinölsäure: Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und *i*-Linolensäure. Bildung von Linolsäuretetrabromid (Tetrabromstearin-

säure, Identität derselben mit dem Körper von Süssenguth), Linolensäurehexabromid, Ölsäuredibromid und *i*-Linolensäurehexabromid bei der Bromirung der flüssigen Leinölsäure. Zusammenfassung der Arbeiten über trocknende Ölsäuren. K. Hazura. 180—197.

Ölsäuren, trocknende: Über dieselben (VI. Abhandlung). Einleitung. Allgemeine Methode zur Untersuchung der Oxydationsproducte derselben. Oxydationsproducte der flüssigen Säuren aus Hanföl, Nussöl, Mohnöl und Cottonöl: Dioxystearinsäure, Sativinsäure (Schmelzp.), ferner aus den drei erstgenannten Ölen Linusinsäure und *i*-Linusinsäure, aus Cottonöl Azelaïnsäure. Mengenverhältnisse. Daher besteht Hanfölsäure und Nussölsäure aus Linolsäure mit wenig Linolensäure, *i*-Linolensäure und Ölsäure, Mohnölsäure aus Linolsäure (Hauptbestandtheil), Ölsäure und sehr wenig Linolen- und *i*-Linolensäure, Cottonölsäure (Jodzahl) aus ungefähr 2 Theilen Linolsäure und 1 Theil Ölsäure. Besprechung einer Arbeit von Norton und Richardson. Nachweis, dass Leinölsäure beim Destilliren in Sebacinsäure und andere Säuren zerfällt. K. Hazura und A. Grüssner. 198—207.

— — Über dieselben (VII. Abhandlung). Darstellung der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls, Oxydation zur Trioxystearinsäure (Eig. Zus. Säurezahl, Säurezahl und Verseifungszahl der acetylirten Säure, Reduction zu Stearinsäure, K- und Na-Salz, Metallsalze), Isotrioxystearinsäure (Eig. Zus. Säurezahl, Säurezahl und Verseifungszahl der acetylirten Säure, Reduction zu Stearinsäure, Salze) und Azelaïnsäure. Daher muss die flüssige Fettsäure des Ricinusöls aus zwei isomeren Säuren $C_{18}H_{34}O_3$, Ricinolsäure und Ricinisolsäure bestehen. Abwesenheit von Oleïn im Ricinusöl. Mögliche Ursachen der Isomerie von Ricinolsäure und Ricinisolsäure. K. Hazura und A. Grüssner. 475—484.

Oktylalkohol: Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 496—497.

Oleïn: Fehlen im Ricinusöl. K. Hazura und A. Grüssner. 483.

Olivenöl: Zur Kenntniss desselben. Einleitung. Oxydation der flüssigen Fettsäuren aus demselben mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung zu Sativinsäure, Dioxystearinsäure, Azelainsäure und niederen Fettsäuren, daher Anwesenheit von Linolsäure neben Ölsäure in der flüssigen Fettsäure aus Olivenöl (Mengenverhältniss). Vorkommen der Linolsäure in anderen nicht trocknenden Ölen, speciell im Erdnussöl. K. Hazura und A. Grüssner. 944—946.

Opiansäure: Überführung in Hemipinsäure. Guido Goldschmiedt und O. Ostersetzer. 766.

Opiumalkaloide: Zusammenhang derselben mit dem Isochinolin. Guido Goldschmiedt. 348.

Oxaläthyl-*n*-butylin: Darst. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Josef Rieger. 606—607.

Oxal-*i*-amyl-*i*-butylin: Eig. Zus. Pt-Doppelsalz. Josef Rieger. 612.

Oxal-*i*-amyl-*n*-butylin: Darst. Eig. Zus. Pt-Doppelsalz. Josef Rieger. 606, 609.

Oxal-*i*-butyl-*n*-butylin: Darst. Eig. Zus. Pt-Doppelsalz. Josef Rieger. 606—608.

Oxal-*n*-butyl-*n*-butylin: Darst. Eig. Zus. Pt-, Zn- und Cd-Doppelsalz, Oxydation mit H_2O_2 zu Butyloxamid. Josef Rieger. 606, 608—609.

Oxal-ψ-Cumid: Darst. aus Oxal-ψ-Cumidsäure und aus ψ-Cumidin mit Oxalsäure, Eig. Zus. J. Mauthner und W. Suida. 749—750.

Oxal-ψ-Cumidsäure: Darst. aus ψ-Cumidin (Schmelzp. 63°) und Kaliumäthyloxalat, Eig. Zus. Salze (Na, Ca, Ag, saures K- und Ag-Salz), Überführung in Oxal-ψ-Cumid. J. Mauthner und W. Suida. 747—749.

Oxalinbasen, s. Glyoxalbutylin.

Oxalmethyl-*i*-butylin: Darst. Eig. Zus. Pt-Doppelsalz, Jodmethylat. Josef Rieger. 611.

Oxalmethyl-*n*-butylin: Darst. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Josef Rieger. 606—607.

Oxalpropyl-*i*-butylin: Darst. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Josef Rieger. 611.

Oxalpropyl-*n*-butylin: Darst. Eig. Zus. Pt-Doppelsalz. Josef Rieger. 606—607.

Oxalpseudocumid, s. Oxal-ψ-Cumid.

Oxalsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 33.

— Bildung aus Peroxyprotsäure. Richard Maly. 270—273, 281—283.

— Einwirkung derselben, ihres Äthyläthers oder des Kaliumäthyloxalats auf *o*-Toluidin, Anthranilsäure, α-Amido-*m*-Xylol und ψ-Cumidin unter Bildung substituirter Oxamide und Oxaminsäuren. J. Mauthner und W. Suida. 736—750.

Oxal-*o*-Toluid: Bildung aus Oxalsäure oder Oxaläther und *o*-Toluidin, ferner aus Oxal-*o*-Toluidsäure, Schmelzp., mögliche Identität mit dem Polyformtoluid, Oxydation zu Oxaniliddi-*o*-carbonsäure. J. Mauthner und W. Suida. 737—741.

Oxal-*o*-Toluidsäure: Darst. aus Oxalsäureäthyläther und *o*-Toluidin, Überführung in Oxal-*o*-Toluid durch Erhitzen oder durch Acetylchlorid. J. Mauthner und W. Suida. 737—739.

Oxalxylid: Darst. aus Oxalxylidsäure und aus α-Amido-*m*-Xylol mit Oxalsäure oder Oxaläther. Eig. Zus. J. Mauthner und W. Suida. 745—746.

Oxalxylidsäure: Darst. aus α-Amido-*m*-Xylol und Kaliumäthyloxalat, Eig. Zus. Salze (Ag, Ca), Überführung in Oxalxylid. J. Mauthner und W. Suida. 744—746.

Oxamid: Über einige aromatische Derivate desselben und der Oxaminsäure. Einleitung. Darst. der Oxal-*o*-Toluidsäure aus Oxalsäureäthylester und *o*-Toluidin (neben wenig Oxal-*o*-Toluid), Überführung in Oxal-*o*-Toluid durch Erhitzen (daneben Bildung von CO_2, CO und H_2O)

oder durch Acetylchlorid. Darst. des Oxal-*o*-Toluids aus *o*-Toluidin und Oxalsäure oder Oxaläther, Schmelzp., mögliche Identität mit dem polymeren Formtoluid (Polyformtoluid). Darst. der Oxaniliddi-*o*-carbonsäure durch Oxydation des Oxal-*o*-Toluids mit $KMnO_4$ oder aus Anthranilsäure und Oxaläther oder Oxalsäure, Eig. Zus. Salze (basisches Cu-Salz, Ag-Salz); als Nebenproduct entsteht bei der Darst. aus Anthranilsäure Äthylkynursäure (Äthyloxalylanthranilsäure). Darst. der Oxal-Xylidsäure aus α-Amido-*m*-Xylol und äthyloxalsaurem K, Eig. Zus. Salze (Ag, Ca), Überführung in Oxalxylid (Eig. Zus. Darst. aus α-Amido-*m*-Xylol und Oxalsäure oder Oxaläther). Darst. der Oxal-ψ-Cumidsäure aus ψ-Cumidin (Schmelzp. 63°) und Kaliumäthyloxalat, Eig. Zus. Salze (Na, Ca, Ag, saures K- und Ag-Salz), Überführung in Oxal-ψ-Cumid (Eig. Zus. Darst. aus ψ-Cumidin und Oxalsäure). Allgemeine Resultate. J. Mauthner und W. Suida. 736—750.

Oxaminsäure: Über einige aromatische Derivate derselben und des Oxamids (siehe dieses). J. Mauthner und W. Suida. 736—750.

Oxaniliddi-*o*-carbonsäure: Darst. durch Oxydation des Oxal-*o*-Toluids oder aus Anthranilsäure und Oxalsäure oder Oxaläther, Eig. Zus. Salze (Ag, basisches Cu-Salz). J. Mauthner und W. Suida. 740—743.

***p*-Oxybenzoësäure:** Bildung aus Hydro-ψ-flavenol. H. Weidel und M. Bamberger. 111—112.

— Bildung in der Kalischmelze aus dem Hydroproduct des *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolins. H. Weidel und G. v. Georgievics. 153.

o-, *m*- und *p*-**Oxybenzoësäure**, s. auch Oxysäuren.

α-Oxycamphoronsäure, s. Oxycamphoronsäuren.

β-Oxycamphoronsäure, s. Oxycamphoronsäuren.

Oxycamphoronsäuren: Über dieselben. Einleitung. Darst. derselben aus Camphoronsäure mit Brom, Trennung der α- und β- Säure durch die Barytsalze, Eig. der α-Oxycamphoronsäure, Krystallform (v. Zepharovich), Zus., Überführung in Anhydro-α-Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ (Zus.), Überführung der letzteren in das zweite Anhydrid $C_9H_{10}O_5$ (Eig. Zus. directe Darst. aus α-Oxycamphoronsäure). Rückbildung der α-Oxycamphoronsäure aus ihren Anhydriden durch Auflösen in Wasser, Salze (saures und neutrales K-Salz, neutrales NH_4-Salz, Ca-, Ba-, Cu-, Ag-, Pb-Salz). Salze der Anhydro-α-Oxycamphoronsäure (K, Ca, Ba, Cu, Ag, Pb), Äthyläther (Überf. in α-Oxycamphoronsäure, NH_3-Verbindung). Eig. der β-Oxycamphoronsäure, Krystallform (v. Zepharovich), Zus. Überführung in Anhydro-β-Oxycamphoronsäure (Eig. Zus.). Salze der β-Oxycamphoronsäure (ein- und zweibasisches K-Salz, Ba-, Ag-Salz, dreibasisches Ba- und Pb-Salz). Äthyläther der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure (Darst. Eig. Zus. NH_3-Verbindung). Directe Darst. der Anhydro-β-Oxycamphoronsäure aus dem Reactionsproducte von Camphoronsäure und Brom. Theoretisches. J. Kachler und F. V. Spitzer. 708—726.

o-Oxychinolin: Einw. von CS_2 und Alkohol auf *o*-Oxychinolinkalium und von Kaliumxanthogenat auf freies *o*-Oxychinolin bei Gegenwart von Alkohol, in beiden Fällen Bildung von Dithiooxychinolincarbonsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 296—298.

p-Oxychinolin: Condensation mit Anilin zu Amido-*p*-Phenylchinolin und *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin, sowie geringen Mengen eines Farbstoffs. H. Weidel und G. v. Georgievics. 138—140, 154.

o-Oxychinolincarbonsäure: Über das Verhalten derselben und deren Derivate im Organismus. Einleitung. Nachweis, dass nach der Einverleibung in den Thierkörper *o*-Oxychinolincarbonsäure (Eig.) unverändert, Methyltrihydro-*o*-oxychinolincarbonsäure (Eig. Zus.) grösstentheils unverändert, zum Theil jedoch als Methylhydrodioxychinolincarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_4$ (Eig. Zus.) ausgeschieden wird. Allgemeines über das Verhalten der Chinolinderivate im Organismus; Verhalten der Tetrahydro-*o*-oxychinolincarbonsäure. S. Królikowski und M. Nencki. 208—216.

— Darst. aus Dithiooxychinolincarbonsäure, Eig. Zus., Verschiedenheit von den bekannten Isomeren, Chlorhydrat, Salze (K, Ba, Ag), Quecksilberverbindung, Chloroplatinat; Krystallform des Chlorhydrats (J. Hockauf); Reduction zu Tetrahydrooxychinolincarbonsäure. E. Lippmann und F. Fleissner. 300—305.

Oxychinolindithiocarbonsäure, s. Dithio-*o*-Oxychinolincarbonsäure.

p-Oxydiphenylamin: Reinigung, Oxydation zu Chinonphenylimid. Ernst v. Bandrowski. 134—135.

— Bildung bei der Einwirkg. von Anilin auf Chinonphenylimid. Ernst v. Bandrowski. 414—416.

Oxy-ψ-flavenol: Bildung bei der Einwirkg. von KNO_2 und HCl auf Pseudoflavanilin, Eig. Zus. H. Weidel und M. Bamberger. 104—108.

Oxyhexandisulfosäure: Darst. aus Methyläthylacroleïn und SO_2, Eig. Zus. ihres Ba-Salzes, Spaltung in $BaSO_3$ und Methyläthylacroleïn durch $Ba(OH)_2$, Überführung in Capronaldehydsulfosäure durch Erhitzen der wässrigen Lösung, in Sulfocapronsäure durch Br und H_2O, in sulfonirten Hexylalkohol durch Natriumamalgam, Const. Eugen Ludwig. 661 bis 664, 667—674.

Oxyhexansulfosäure: Darst. aus Oxyhexandisulfosäure und aus Capronaldehydsulfosäure durch Natriumamalgam, Eig. Zus. ihres Na-Salzes, Überführung desselben in ein Gemisch von Hexenyl- und Hexylalkohol durch Destillation mit CaO, Const. Eugen Ludwig. 669—674.

Oxyhydrochinon, s. Phenole.

Oxylinoleïn: Bildung bei der Einwirkung der Luft auf trocknende Öle. Eig. Const. A. Bauer und K. Hazura. 466—468.

α-Oxynicotinsäure: Bildung bei der Oxydation von Amido-*p*-Phenylchinolin, Eisenreaction. H. Weidel und G. v. Georgievics. 144—146.

Oxyölsäure, s. Rapinsäure.

Oxypentandisulfosäure: Bildung, Überf. in Valeraldehydsulfosäure, Oxypentansulfosäure und Valeriansulfosäure. Felix Hugo Hayman. 1056—1065.

Oxypentansulfosäure (Methyläthylcarbincarbinolsulfosäure): Darst. Überf. in ein Gemenge von Tiglylalkohol und Methyläthylcarbincarbinol. Felix Hugo Hayman. 1059—1064.

Oxy-*p*-Phenylchinolin, s. Nitrooxy-*p*-Phenylchinolin.

***p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin:** Darst. aus *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin, Eig. Zus. Reduction mit Zinkstaub zu α-Phenylchinolin, mit Zinn und Salzsäure zu einem Hydroproduct, dessen Chlorhydrat (Eig.) in der Kalischmelze *p*-Oxybenzoësäure und kleine Mengen einer N-haltigen Säure gibt. Const. H. Weidel und G. v. Georgievics. 150—154.

***p*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin,** s. *p*-Oxy-*p*-Tolylphenylamin.

α-Oxy-*i*-phtalsäure: Bildung aus Hydro-ψ-flavenol. H. Weidel und M. Bamberger. 111—112.

— s. auch Oxysäuren.

Oxyprotsulfosäure: Oxydation mit $KMnO_4$ zu Peroxyprotsäure, Abspaltung von Benzoësäure, resp. (durch deren Zersetzung) von Benzol aus Oxyprotsulfosäure. Richard Maly. 255—265, 283.

Oxysäuren: Das Verhalten derselben gegen die Hydrosulfide der Alkalien (s. Hydrosulfide). Fritz Fuchs. 1143—1147.

Oxystearinsäure: Vorkommen im Destillat-Stearin (?). Rudolf Benedikt. 518—519.

Oxyterephtalsäure, s. Oxysäuren.

***p*-Oxy-*p*-Tolylphenylamin:** Oxydation zu Chinon-*p*-Tolylimid. Ernst v. Bandrowski. 135—136.

P.

Palmitinsäure: Vorkommen im Schellackwachs. Rud. Benedikt und Ferd. Ulzer. 582.

Papaveraldin: Bildg. bei der Oxydation von Papaverinbenzylchlorid und Papaverinäthylbromid, im ersteren Fall auch Bildg. von Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd oder -oxyd (Eig., Zus. Überf. in Papaveraldin durch conc. HCl oder H_2SO_4, HCl-Verbindung). Guido Goldschmiedt. 330—333, 339.

— Const., Erklärung seiner Umsetzungen. Guido Goldschmiedt. 354 bis 357.

Papaverin: Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen desselben. Nachweis, dass es (entsprechend dem Le Bel-Van t'Hoff'schen Gesetz) inactiv ist. Drehungsvermögen des Laudanins. Guido Goldschmiedt. 42—44.

— Untersuchungen über dasselbe. (VI. Abhandlung.) Einleitung. Darst. des Papaverinbenzylchlorids; Oxydation desselben mit $KMnO_4$ in

wässeriger Lösung, dabei Bildung von wenig Benzoesäure, Oxalsäure, dann von Veratrumsäure, Papaveraldin, wenig einer über 240° schmelzenden, nicht untersuchten Substanz, von Benzylpapaveraldinammoniumhydroxyd oder -oxyd (Eig. Überf. in Papaveraldin durch conc. HCl oder H_2SO_4, Zus., HCl-Verbindung) und Benzylhemipin-*i*-imid (Eig. Zus., Überf. durch Kalilauge in eine Benzylhemipinaminsäure, Eig. Zus. der letzteren, Rückverwandlung in das Imid, K-, Ag-, Pb-, Ca-Salz). Spaltung des Benzylhemipin-*i*-imids durch längeres Kochen mit Kalilauge in Hemipinsäure und Benzylamin. Const. des Benzylhemipin-*i*-imids und der Benzylhemipinaminsäure. Oxydation des Papaverinäthylbromids mit $KMnO_4$ zu Veratrumsäure, Papaveraldin, Essigsäure, Oxalsäure und Äthylhemipin-*i*-imid. Eig. des letzteren, Zus., Überf. durch Kalilauge in Äthylhemipinaminsäure (Eig. Zus.), bei längerer Einwirkg. in Hemipinsäure und Äthylamin, Const. dieser Verbindungen. Auffassung des Hemipin-*i*-imids als directen Oxydationsproductes des Papaverins, Const. des letzteren als Isochinolinabkömmling. Oxydation des früher Dimethoxylchinolin genannten Körpers aus Papaverin mit $KMnO_4$ zu Hemipinsäure und Cinchomeronsäure, Const. desselben als Dimethoxyl-*i*-chinolin. Discussion eines früher gemachten Versuches, in dem aus der sogenannten Dimethoxylcinchoninsäure (aus Papaverin) anscheinend Chinolin erhalten wurde; das Product ist Isochinolin. Eig. des intermediär entstehenden Dioxy-*i*-chinolins. Beziehung des Isochinolins zu den Alkaloiden, bes. den Opiumalkaloiden. Schluss. Guido Goldschmiedt. 327—348.

Papaverin: Untersuchungen über dasselbe. (VII. Abhandl.) Nachweis, dass Papaverin Dimethoxyl-*i*-chinolin + Dimethylhomobrenzkatechin minus H_2 ist. Const. des Dimethoxyl-*i*-chinolins. Nachweis, dass der Rest des Dimethylhomobrenzkatechins an das dem N und dem Benzolkern benachbarte C-Atom des Dimethoxyl-*i*-chinolins gebunden ist. Erörterung der Frage, ob das Papaverin ein Derivat eines Phenyl-*i*-chinolins oder des Phenyl-*i*-chinolinmethans ist; Entscheidung zu Gunsten der zweiten Auffassung. Const. des Papaverins, Übereinstimmung derselben mit seiner Inactivität. Constitution und Umsetzungen des Papaveraldins, der Papaverinsäure, Pyropapaverinsäure, Dimethoxyl-*i*-chinolincarbonsäure (früher Dimethoxylcinchoninsäure) und der Dioxy-*i*-chinolinmonocarbonsäure (früher Dioxycinchoninsäure). Bildg. des Hemipin-*i*-imids und seiner Alkylderivate aus Papaverin. Oxydation des Isochinolinbenzylchlorids zu Benzylphtalimid. Guido Goldschmiedt. 349—360.

— Über die durch Kalilauge aus den Alkylhalogenadditionsproducten desselben abscheidbaren Basen. Allgemeines. Überführung des Papaverinäthylbromids durch KHO in Äthylpapaveriniumoxyd (Eig., Zus., Chlorid, Chloroplatinat, Pikrat, Dichromat), des Papaverinbenzylchlorids in Benzylpapaveriniumoxyd (Eig. Zus., Chlorid, Dichromat, Pikrat), des Papaverinmethyljodids in Methylpapaveriniumhydroxyd (Eig. Zus.,

Chlorid, Chloroplatinat, Dichromat, Pikrat). Theoretisches. Alfred Stransky. 751—761.

Papaverin: Untersuchungen über dasselbe (VIII. Abhandl.). Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narkotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin (siehe Hemipinsäure). Guido Goldschmiedt und O. Ostersetzer. 762—777.

— Untersuchungen über dasselbe (IX. Abhandlung): Const. der Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (Metahemipinsäure) aus Papaverin, Reaction derselben mit Resorcin, Überf. in Protokatechusäure durch Kalischmelze. Änderung der Namen Hemipin-*i*-imid und Hemipinaminsäure in Metahemipinimid und Metahemipinaminsäure. Const. des Papaverins. Guido Goldschmiedt. 778—781.

— Über das Additionsproduct von Papaverin und Orthonitrobenzylchlorid. Darst. Eig. Zus., Nitrat, Pikrat, Bichromat, Chloroplatinat, Einwirkg. von Natronlauge. Erhard v. Seutter. 857—862.

— Über das Additionsproduct desselben mit Phenacylbromid. Darst. desselben. Eig. Zus. Nitrat, Pikrat, Dichromat, Chlorid, Chloroplatinat, Sulfat des Phenacylpapaveriniumoxyds; Darst. des freien Oxyds durch Fällung mit NaOH und Trocknen oder durch Kochen wässeriger Lösungen der Salze, Eig. Zus. Erhard v. Seutter, 1035—1044.

Papaverinäthylbromid, s. Papaverin.

Papaverinbenzylchlorid, s. Papaverin.

Papaverinsäure: Const. Guido Goldschmiedt. 357.

— Basicitätsbest. Fritz Fuchs. 1141.

Parvolin: Bildg. bei der Einwirkg. von NH_3 auf Methyläthylakroleïn, Eig. Zus. Platindoppelsalz (Krystallform [Rudolf Köchlin]), Vergleich mit anderen Parvolinen. Identität mit dem von Waage, Oxydation zu *i*-Cinchomeronsäure, Const. Eduard Hoppe. 641—651.

Pentaäthylphloroglucin, bisecundäres: Darst. Eig. Zus. Verhalten gegen JH, Const.; Darst. Eig. Zus. seines Äthyläthers. J. Herzig u. S. Zeisel. 218—226.

— Vorkommen seines Äthyläthers in dem aus Phloroglucin, C_2H_5J und KHO entstehenden kaliunlöslichen Öl, Abscheidung daraus, Basicität, Acetylirung, Zersetzung beim Aufbewahren, Verhalten gegen $KMnO_4$ und gegen Brom, Theoretisches, Verhalten gegen Hydroxylamin. J. Herzig und S. Zeisel. 882—885, 892—895, 898—899.

Pentaäthylphloroglucin, s. auch Tetraäthylphloroglucin (Äthyläther).

Pentamethylphloroglucin, secundäres: Darst. Eig. Zus., Const., Verhalten gegen Oxydationsmittel und gegen Phenylhydrazin. Otto Margulies. 1046—1049.

Peroxyprotsäure: Darst. durch Oxydation des Eiweisses oder der Oxyprotsulfosäure mit $KMnO_4$, Reinigung ihres Barytsalzes und der freien Säure, Zus., Const., Beziehungen zum Eiweiss, Titrirversuch, Schwefelgehalt (Bildg. unter Abspaltung der Hälfte des im Eiweiss enthaltenen Schwefels), Zahl der Carboxylgruppen; Spaltung durch Ätzbaryt, und

zwar bei gelinder Einwirkg. in viel Oxalsäure, in schwefelige Säure, NH_3 und eine schwefelfreie Säure ohne Biuretreaction, bei höherer Temperatur in Oxalsäure, NH_3, eine Spur Pyrrol, schweflige Säure, isoglycerinsauren Baryt, Glutaminsäure, Leucin, Amidovaleriansäure, eine nicht näher untersuchte N-haltige Substanz, Benzoesäure, Ameisensäure und vielleicht Buttersäure. Richard Maly. 255—283.

Phenacylbromid: Über das Additionsproduct von Papaverin mit demselben (s. Papaverin). Erhard v. Seutter. 1035—1044.

Phenacylpapaveriniumoxyd: Darst. Eig. Zus. Salze (Bromid, Nitrat, Pikrat, Dichromat, Chlorid, Chloroplatinat, Sulfat). Erhard v. Seutter. 1035 bis 1044.

Phenacylphtalimid: Bildg. b. d. Oxydation des Isochinolinphenacylbromids. Eig. Zus. Guido Goldschmiedt. 683.

Phenanthrenchinon: Einwirkg. auf Piperidin. Br. Lachowicz. 506, 509.

Phenoldithiocarbonsäuren: Über Darst. derselben. Einleitung. Einwirkg. von CS_2 anf *o*-Oxychinolinkalium: nur bei Gegenwart von Alkohol tritt Reaction ein unter intermediärer Bildg. von freiem Oxychinolin und Kaliumxanthogenat; dabei Bildg. derselben Dithiooxychinolincarbonsäure, welche auch aus *o*-Oxychinolin, Kaliumxanthogenat und Alkohol direct entsteht. Theoretisches über die Reaction. Darst. der Dithiooxychinolincarbonsäure aus *o*-Oxychinolin, Kaliumxanthogenat und Alkohol, Reinigung derselben, Eig. Zus. Eig. Krystallform (Hockauf) und Zus. des NH_4-Salzes. Ba-Salz. Oxydation der Säure zu Chinolinsäure, Const. Überf. in eine neue *o*-Oxychinolincarbonsäure; Eig. derselben, Zus., Chlorhydrat, Salze (K, Ba, Ag), Quecksilberverbindung, Chloroplatinat; Krystallform des Chlorhydrats (J. Hockauf); Reduction der Säure zu Tetrahydrooxychinolincarbonsäure (Eig. Zus. Chlorhydrat). Darst. der Dithioresorcincarbonsäure aus Resorcin und Kaliumxanthogenat mit Alkohol, Eig., Überf. in eine Resorcylsäure (Eig. Zus., wahrscheinlich ein Gemenge zweier Isomerer). E. Lippmann und F. Fleissner. 296 bis 307.

Phenole: Neue Beobachtungen über Desmotropie bei denselben (I. Mittheilung) (s. Desmotropie). J. Herzig und S. Zeisel. 217—226.

— Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei denselben (II. Mittheilung) (s. Bindungswechsel). J. Herzig und S. Zeisel. 882—899.

— Das Verhalten derselben gegen die Hydrosulfide der Alkalien (s. Hydrosulfide). Fritz Fuchs. 1143—1147.

α-Phenyläthylbromid, s. α-Phenylbromäthyl.

Phenylamidoessig-*o*-carbonsäure, s. Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

Phenylbenzoylmethylenamine, s. Benzil.

Phenylbiguanid: Über eine neue Darstellungsweise der Biguanide und über einige Derivate desselben. Darst. aus Dicyandiamid und Anilinchlorhydrat, Reaction mit $CHCl_3$ und KHO, Const. Darst. Eig. Zus. Salze seiner Kupfer-, Kobalt- und Nickelverbindung. A. Smolka u. A. Friedreich. 230—241.

Phenylbiguanidkobalt: Darst. Eig. Zus. Chlorhydrat, Sulfat. A. Smolka und A. Friedreich. 238—240.

Phenylbiguanidkupfer: Darst. Eig. Zus. Salze (Chlorhydrat, Sulfat, Chromat). A. Smolka und A. Friedreich. 232—235.

Phenylbiguanidnickel: Darst. Eig. Zus., Chlorhydrat, Sulfat. A. Smolka und A. Friedreich. 236—238.

α-Phenylbromäthyl: Überf. in secundäres Butylbenzol. Julian Schramm. 621.

α-Phenylchinolin: Bildg. aus *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin, Pikrat. H. Weidel und G. v. Georgievics. 151—152.

Phenylchinolin, s. *m*-Methyl-α-Phenylchinolin.

Phenylchinolinderivate: Über die Entstehung einiger. Einleitung. Einwirkg. eines Sauerstoffstromes auf ein erhitztes Gemisch von *p*-Oxychinolinchlorhydrat, Anilin, Anilinchlorhydrat und platinirtem Asbest, Bildg. von Amido-*p*-Phenylchinolin und *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin. Reindarstellung des Amido-*p*-Phenylchinolins, Eig. Reactionen, Krystallform (v. Lang), Zus. Dampfdichte, Chlorhydrat, Diazotirung. Überf. in ein nitrirtes Oxy-*p*-Phenylchinolin. Oxydation zu *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und α-Oxynicotinsäure (Eisenreaction der letzteren), Const. Reinigung des *p*-Amido-α-Phenyl-*p*-Oxychinolins, Eig. Zus. Chlorhydrat, Sulfat, Acetylproduct, Überf. in *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolin. Eig. des letzteren, Zus., Reduction mit Zinkstaub zu α-Phenylchinolin (Pikrat desselben), Reduction mit Zinn und Salzsäure. Eig. und Kalischmelze des dabei erhaltenen Chlorhydrats der hydrirten Base: Bildg. von *p*-Oxybenzoesäure und kleiner Mengen einer nicht untersuchten N-hältigen Säure. Const. des *p*-Amido- und *p*-Oxy-α-Phenyl-*p*-Oxychinolins Ausbeute bei der Condensation; Bildg. eines Farbstoffs als Nebenproduct. Zusammenfassung. H. Weidel und G. v. Georgievics. 138 bis 155.

Phenyl-*i*-chinolinmethan: Auffassung des Papaverins als Derivats desselben. Guido Goldschmiedt. 351—354.

Phenylglycin-*o*-carbonäthylestersäure: Darst. Eig. Zus. J. Mauthner und W. Suida. 732.

Phenylglycin-*o*-carbonsäure: Über dieselbe. Darst. Eig. Zus., Überf. in Phenylglycocoll, Salze (Ca-, Ba-, Ag-Salz, saures K-Salz), Überf. in Phenylglycin-*o*-carbonäthylestersäure (s. auch Glycocoll). J. Mauthner und W. Suida. 728—732.

Phenylglycocoll: Bildg. aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure. J. Mauthner und W. Suida. 730.

Phenylhydrazin, s. Amine.

Phloretinsäure, s. Oxysäuren.

Phloroglucin: Allgemeines über die Einwirkg. von C_2H_5J und KHO und den Bindungswechsel bei demselben. Siedepunkt und Äthoxylgehalt des Triäthylphloroglucins. Überf. des Phloroglucins in bisecundäres Pentaäthylphloroglucin. J. Herzig und S. Zeisel. 217—226.

Phloroglucin: Reinigung nach Will, Alkylderivate (s. Bindungswechsel). J. Herzig und S. Zeisel. 882—899.

— Über die Einwirkg. von Jodmethyl und Kali auf dasselbe. Einleitung. Bildg. von secundärem Pentamethylphloroglucin, von bisecundärem Tri- und Tetramethylphloroglucin und deren Methyläthern. Eig. des Pentamethylphloroglucins, Zus., Const., Verhalten gegen Oxydationsmittel und gegen Phenylhydrazin. Abscheidung des Tri- und Tetramethylphloroglucins aus dem Gemenge ihrer Methyläther durch JH. Eig. des Trimethylphloroglucins, Zus. Bromderivat (Eig.), Verhalten gegen $KMnO_4$, Const. Eig. des Tetramethylphloroglucins, Zus., Verhalten gegen $KMnO_4$ und gegen Brom, Const. Otto Margulies. 1045—1054.

— s. auch Phenole.

Phosphate: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 35—36, 40—41.

— Einfluss auf das Drehungsvermögen von Traubenzuckerlösungen. Richard Přibram. 404.

Phosphorescenz von Bacterium phosphorescens, s. diesen.

Phosphorpentasulfid: Über ein Einwirkungsproduct desselben auf Harnstoff (s. diesen). Carl v. Kutschig. 406—413.

Phosphorsäure: Verhalten derselben und ihrer Salze gegen Congoroth. Ernst Brücke, 33, 35—36, 40—41.

Phtalimid: Bildg. desselben, resp. seiner Substitutionsproducte bei der Oxydation des Isochinolins und seiner Additionsproducte mit Halogenalkylen und Phenacylbromid. Guido Goldschmiedt. 675—684.

— s. auch Benzylphtalimid.

α-Pikolin: Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz u. Fr. Bandrowski. 517.

Pikolin: Bildg. bei der Einwirkg. von NH_3 auf Methyläthylakroleïn, Platindoppelsalz. Eduard Hoppe. 656—657.

β-Pikolin?: Bildg. aus Cincholeuponsäure. Zd. H. Skraup. 792.

Piperidin: Einwirkg. desselben auf Benzo-, Tolu-, Naphto- u. Phenanthrenchinon, sowie auf Hydrochinon unter Bildg. von Farbstoffen. Rückbildung desselben durch Spaltung des Dipiperylchinons. Br. Lachowicz. 505—509.

— Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$ und ZnO. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 517.

— Einwirkg. auf Hydrobenzamid und Säureamide (Formamid, Acetamid, Valeramid). Br. Lachowicz. 698—700.

Piperidinderivate, s. Cinchonin.

Piperidinfarbstoffe: Über dieselben. Einleitung. Bildg. von Farbstoffen aus Piperidin mit Benzo-, Tolu-, Naphto- oder Phenanthrenchinon. Darst. des Farbstoffs aus Benzochinon und Piperidin, daneben Bildung von Hydrochinon, Eig. Zus., Const. als Dipiperylchinon, Zersetzung durch HCl in Piperidinchlorhydrat und (wahrscheinlich) Dioxychinon. Theoretisches über die Einwirkg. von Pyrrol und Aminen auf Chinon. Darst. des Dipiperylchinons aus Hydrochinon und Piperidin unter Mitwirkung

des Luftsauerstoffs. Einwirkg. von Diäthyl-, Dipropyl- und Diamylamin auf Hydrochinon, von Tolu- und Phenanthrenchinon auf Piperidin; Eig. der hiebei entstehenden Farbstoffe. Br. Lachowicz. 505—509.

Piperonylsäure: Bildg. aus Methysticin. C. Pomeranz. 864.

Platin: Potentialdifferenz gegen H_2O, HNO_3, H_2SO_4, $CuSO_4$-Lösung, Jod und Kohle. Franz Exner und J. Tuma. 910—913, 929—930, 940, 943.

Polarisation von Quecksilbertropfelektroden. Franz Exner und J. Tuma. 916—923.

Polaristrobometer: Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung desselben bei der Analyse inactiver Substanzen (s. Weinsäure). Richard Přibram. 485 bis 504.

Polaristrobometrie: Über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung d. Traubenzuckers (s. diesen). Richard Přibram. 395—405.

Polyformtoluid: Identität mit dem Oxal-*o*-Toluid? J. Mauthner und W. Suida. 739—740.

Potential: Messungsmethoden f. Potentialdifferenzen, Kritik älterer Arbeiten. Potentialdifferenzen zwischen Quecksilbertropfelektroden und Flüssigkeiten, Quecksilber und Flüssigkeiten oder Gasen, Metallen, Graphit und Kohle einerseits, H_2O, H_2SO_4, HCl, HNO_3 u. Salzlösungen andererseits; Potentialgefälle in Elementen (Daniell, Grove, Smee, Jodelement) und Voltametern; Potentiale zur Erde abgeleiteter Metall- und Kohlencylinder (mit Quecksilbertropfelektroden gemessen). Theoretisches. Franz Exner und J. Tuma. 903—943.

Propionaldehyd: Überf. in Methyläthylakroleïn. Eduard Hoppe. 637.

Propionsäure: Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Propionsäure und Wasser; Möglichkeit einer darauf gegründeten quant. Analyse wässeriger Propionsäure. Richard Přibram. 500—504.

***i*-Propylalkohol:** Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 496.

***n*-Propylalkohol:** Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen desselben mit Wasser; Möglichkeit einer darauf gegründeten quant. Bestimmung desselben in wässeriger Lösung. Richard Přibram. 494—497.

***i*-Propylbenzol:** Einwirkg. von Brom. Julian Schramm. 842—846.

***n*-Propylmalonsäure:** Darst. ihres Äthylesters aus Malonsäureester, *n*-Propyljodid und Zink, Eig. desselben, Überf. in die freie Säure. Eig. der letzteren, Zus., Kritik der Angaben Rudzinsky's, Überf. in *n*-Valeriansäure. Ernst Fürth. 308—310.

Protocatechusäure: Bildg. aus *m*-Hemipinsäure. Guido Goldschmiedt. 779—780.

— Bildg. C. Pomeranz. 864.

— s. auch Oxysäuren.

Pseudocumidin, s. ψ-Cumidin.

Pseudoflavanilin (*p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin): Darst. durch Einwirkg. eines Sauerstoffstromes auf ein Gemisch von Chinolin und *o*-Toluidinchlorhydrat, Eig. Zus. Isomerie mit Flavanilin, Chlorhydrate, Platindoppelsalz, Acetylverbindung, Überf. in Pseudoflavenol durch KNO_2 und HCl, Const. H. Weidel und M. Bamberger. 99—105, 112—113.

Pseudoflavenol (*p*-Oxy-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin): Darst. aus Pseudoflavanilin (neben Mononitro-ψ-flavenol und Oxy-ψ-flavenol), Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Acetylproduct, Oxydation zu Chinaldinsäure, Überf. in *o*-Kresol, Chinolin und Pseudoflavolin durch Destillation mit Zinkstaub, Reduction zu Hydro-ψ-flavenol, Const. H. Weidel und M. Bamberger. 104—113.

Pseudoflavolin (*m*-Methyl-α-Phenylchinolin): Darst. durch Zinkstaubdestillation des Pseudoflavenols, Eig. Zus. Platindoppelsalz, Oxydation zu Chinaldinsäure. H. Weidel und M. Bamberger. 108—110.

Ptomaine: Bildg. durch den Koch'schen Kommabacillus. James Kunz. 372—377.

— Fehlen derselben in den Bacillen des *Erythema nodosum*. V. Bovet. 1157.

Pyocyanin: Bildg. in Nährgelatine durch den *Bacillus pyocyaneus*. Eig. Zus. James Kunz. 364—368.

Pyoxanthose: Bildg. in Nährgelatine durch den *Bacillus pyocyaneus*. James Kunz. 365—368.

Pyridin: Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 516.

— Bildg. aus Cincholeuponsäure. Zd. H. Skraup. 792.

Pyrogallol, s. Phenole.

Pyropapaverinsäure: Const. Guido Goldschmiedt. 357—358.

Pyrrol: Bildg. aus Hämatoporphyrin u. Bilirubin. M. Nencki u. N. Sieber. 127—128.

— Bildg. einer Spur bei der Einwirkg. von Ätzbaryt auf Peroxyprotsäure. Richard Maly. 274.

— Einwirkg. auf Chinon. Br. Lachowicz. 507.

Q.

Quecksilber: Potentialdifferenz gegen andere Substanzen. Franz Exner u. J. Tuma. 913—915, 926—929, 942—943.

Quecksilbersalze: Verhalten gegen α- und β-Naphtylamin. Br. Lachowicz u. Fr. Bandrowski. 515.

Quecksilbertropfelektroden, siehe Tropfelektroden.

Quercetin: Studien über dasselbe und seine Derivate. (III. Abhandlung.) Einleitung. Schwierigkeit der Molekulargewichtsbestimmung beim Quercetin. Theoretisches über acetylirte und alkylirte Quercetine.

Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung des Acetyls und Alkyls in Acetylalkylquercetinen. Methoden der Acetylbestimmung. Acetylgehalt und Molekulargewicht des Acetylmethylquercetins. Darst. des Äthylquercetins, Zus. (Unzuverlässigkeit der Kopfer'schen Verbrennungsmethode bei alkylirten Quercetinen), Überf. in Acetyläthylquercetin (Eig. Zus. Acetylgehalt, Molekulargewicht). Fehlergrenzen der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode, Modification derselben. Alkylbestimmung im Methyl- und Acetyläthylquercetin. Ableitung des Molekulargewichtes des Quercetins aus den Resultaten. Theoretisches über die Formel des Quercetins. Widerlegung der Bedenken Liebermanns gegen die bei der quantitativen Zersetzung des Quercitrins erhaltenen Zahlen. J. Herzig. 537—547.

Quercetin: Studien über dasselbe und seine Derivate. (IV. Abhandl.) Allgemeines über die Const. des Rhamnetins, Darst. desselben aus den Gelbbeeren. Darst. des Acetylrhamnetins, Eig. Zus., Identität mit dem Präparat von Liebermann u. Hörmann, Acetylbestimmung, Rückverwandlung in Rhamnetin (Zus.). Darst. des Methylrhamnetins, Eig. Zus. Acetylproduct (Darst. Eig. Zus., Acetylbestimmung, Rückverwandlung in Methylrhamnetin). Identität des Methylrhamnetins und Acetylmethylrhamnetins mit Methylquercetin und Acetylmethylquercetin. Überf. des Methylrhamnetins (Methylquercetins) in Quercetin durch JH. Darst. des Äthylrhamnetins, Eig. Zus. Verschiedenheit vom Äthylquercetin, Acetylproduct (Eig. Zus., Rückverwandlung in Äthylrhamnetin). Const. des Rhamnetins als Dimethylquercetin. Methoxylbestimmung im Acetylrhamnetin und im Rhamnetin; Überf. des letzteren in Quercetin. J. Herzig. 548–561.

Quercitrin: Quantitative Zerlegung desselben. J. Herzig. 546—547.

R.

Rapinsäure: Const. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 525—526.

Reactionen, chemische: Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf derselben bei der Einwirkg. der Halogene auf aromatische Verbindungen (siehe Licht). Julian Schramm. 842—853.

Resorcin: Überf. in Dithioresorcincarbonsäure durch Kaliumxanthogenat. E. Lippmann u. F. Fleissner. 305—306.

— Reaction mit *m*-Hemipinsäure. Guido Goldschmiedt. 778.

— s. auch Phenole.

Resorcindisulfosäure: Über einige Derivate derselben. Wiederholung des Versuchs von H. Fischer über die Einwirkg. von KNO_2 und Essigsäure auf resorcindisulfosaures Kali, dabei Bildg. von nitrosoresorcindisulfosaurem Kali (Darst. Eig. Zus.). Oxydation des letzteren mit H_2O_2 oder $KMnO_4$ zu nitroresorcindisulfosaurem Kali. Eig. desselben, Krystallform (Arthur Gehmacher), Zus., Überf. in Styphninsäure durch HNO_3, Reduction zu Amidoresorcindisulfosäure (Eig. Zus. K-Salz,

Pseudocumidin, s. ψ-Cumidin.

Pseudoflavanilin (*p*-Amido-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin): Darst. durch Einwirkg. eines Sauerstoffstromes auf ein Gemisch von Chinolin und *o*-Toluidinchlorhydrat, Eig. Zus. Isomerie mit Flavanilin, Chlorhydrate, Platindoppelsalz, Acetylverbindung, Überf. in Pseudoflavenol durch KNO_2 und HCl, Const. H. Weidel und M. Bamberger. 99—105, 112—113.

Pseudoflavenol (*p*-Oxy-*m*-Methyl-α-Phenylchinolin): Darst. aus Pseudoflavanilin (neben Mononitro-ψ-flavenol und Oxy-ψ-flavenol), Eig. Zus. Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Acetylproduct, Oxydation zu Chinaldinsäure, Überf. in *o*-Kresol, Chinolin und Pseudoflavolin durch Destillation mit Zinkstaub, Reduction zu Hydro-ψ-flavenol, Const. H. Weidel und M. Bamberger. 104—113.

Pseudoflavolin (*m*-Methyl-α-Phenylchinolin): Darst. durch Zinkstaubdestillation des Pseudoflavenols, Eig. Zus. Platindoppelsalz, Oxydation zu Chinaldinsäure. H. Weidel und M. Bamberger. 108—110.

Ptomaine: Bildg. durch den Koch'schen Kommabacillus. James Kunz. 372—377.

— Fehlen derselben in den Bacillen des *Erythema nodosum*. V. Bovet. 1157.

Pyocyanin: Bildg. in Nährgelatine durch den *Bacillus pyocyaneus*. Eig. Zus. James Kunz. 364—368.

Pyoxanthose: Bildg. in Nährgelatine durch den *Bacillus pyocyaneus*. James Kunz. 365—368.

Pyridin: Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 516.

— Bildg. aus Cincholeuponsäure. Zd. H. Skraup. 792.

Pyrogallol, s. Phenole.

Pyropapaverinsäure: Const. Guido Goldschmiedt. 357—358.

Pyrrol: Bildg. aus Hämatoporphyrin u. Bilirubin. M. Nencki u. N. Sieber. 127—128.

— Bildg. einer Spur bei der Einwirkg. von Ätzbaryt auf Peroxyprotsäure. Richard Maly. 274.

— Einwirkg. auf Chinon. Br. Lachowicz. 507.

Q.

Quecksilber: Potentialdifferenz gegen andere Substanzen. Franz Exner u. J. Tuma. 913—915, 926—929, 942—943.

Quecksilbersalze: Verhalten gegen α- und β-Naphtylamin. Br. Lachowicz u. Fr. Bandrowski. 515.

Quecksilbertropfelektroden, siehe Tropfelektroden.

Quercetin: Studien über dasselbe und seine Derivate. (III. Abhandlung.) Einleitung. Schwierigkeit der Molekulargewichtsbestimmung beim Quercetin. Theoretisches über acetylirte und alkylirte Quercetine.

Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung des Acetyls und Alkyls in Acetylalkylquercetinen. Methoden der Acetylbestimmung. Acetylgehalt und Molekulargewicht des Acetylmethylquercetins. Darst. des Äthylquercetins, Zus. (Unzuverlässigkeit der Kopfer'schen Verbrennungsmethode bei alkylirten Quercetinen), Überf. in Acetyläthylquercetin (Eig. Zus. Acetylgehalt, Molekulargewicht). Fehlergrenzen der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode, Modification derselben. Alkylbestimmung im Methyl- und Acetyläthylquercetin. Ableitung des Molekulargewichtes des Quercetins aus den Resultaten. Theoretisches über die Formel des Quercetins. Widerlegung der Bedenken Liebermanns gegen die bei der quantitativen Zersetzung des Quercitrins erhaltenen Zahlen. J. Herzig. 537—547.

Quercetin: Studien über dasselbe und seine Derivate. (IV. Abhandl.) Allgemeines über die Const. des Rhamnetins, Darst. desselben aus den Gelbbeeren. Darst. des Acetylrhamnetins, Eig. Zus., Identität mit dem Präparat von Liebermann u. Hörmann, Acetylbestimmung, Rückverwandlung in Rhamnetin (Zus.). Darst. des Methylrhamnetins, Eig. Zus. Acetylproduct (Darst. Eig. Zus., Acetylbestimmung, Rückverwandlung in Methylrhamnetin). Identität des Methylrhamnetins und Acetylmethylrhamnetins mit Methylquercetin und Acetylmethylquercetin. Überf. des Methylrhamnetins (Methylquercetins) in Quercetin durch JH. Darst. des Äthylrhamnetins, Eig. Zus. Verschiedenheit vom Äthylquercetin, Acetylproduct (Eig. Zus., Rückverwandlung in Äthylrhamnetin). Const. des Rhamnetins als Dimethylquercetin. Methoxylbestimmung im Acetylrhamnetin und im Rhamnetin; Überf. des letzteren in Quercetin. J. Herzig. 548—561.

Quercitrin: Quantitative Zerlegung desselben. J. Herzig. 546—547.

R.

Rapinsäure: Const. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 525—526.

Reactionen, chemische: Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf derselben bei der Einwirkg. der Halogene auf aromatische Verbindungen (siehe Licht). Julian Schramm. 842—853.

Resorcin: Überf. in Dithioresorcincarbonsäure durch Kaliumxanthogenat. E. Lippmann u. F. Fleissner. 305—306.

— Reaction mit *m*-Hemipinsäure. Guido Goldschmiedt. 778.

— s. auch Phenole.

Resorcindisulfosäure: Über einige Derivate derselben. Wiederholung des Versuchs von H. Fischer über die Einwirkg. von KNO_2 und Essigsäure auf resorcindisulfosaures Kali, dabei Bildg. von nitrosoresorcindisulfosaurem Kali (Darst. Eig. Zus.). Oxydation des letzteren mit H_2O_2 oder $KMnO_4$ zu nitroresorcindisulfosaurem Kali. Eig. desselben, Krystallform (Arthur Gehmacher), Zus., Überf. in Styphninsäure durch HNO_3, Reduction zu Amidoresorcindisulfosäure (Eig. Zus. K-Salz,

Überf. durch KNO_2 in einen Farbstoff; Eig. Zus. des letzteren). Ferdinand Ulzer. 1127—1131.

Resorcindithiocarbonsäure, s. Dithioresorcincarbonsäure.

Resorcylsäure: Darst. aus Dithioresorcincarbonsäure, Eig. Zus. (wahrscheinlich ein Gemenge zweier Dioxybenzoesäuren). E. Lippmann u. F. Fleissner. 306—307.

Rhamnetin: Allgemeines über seine Constitution, Darst. aus den Gelbbeeren, Zus., Überf. in Acetylrhamnetin (Rückbildung daraus), in Methylrhamnetin (Acetylproduct, Identität mit Methylquercetin, Überf. in Quercetin), in Äthylrhamnetin (Verschiedenheit von Äthylquercetin, Acetylproduct). Const. des Rhamnetins als Dimethylquercetin. Methoxylbestimmung im Rhamnetin und Acetylrhamnetin. Überf. des Rhamnetins in Quercetin. J. Herzig. 548—561.

Ricinisolsäure: Vorkommen im Ricinusöl, Oxydation zu Isotrioxystearinsäure, Const. K. Hazura u. A. Grüssner. 475—484.

Ricinolsäure: Die bisherige Ricinolsäure muss aus zwei isomeren Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ bestehen, welche die Namen Ricinolsäure und Ricinisolsäure erhalten (siehe auch Ölsäuren, trocknende). K. Hazura u. A. Grüssner. 483—484.

Ricinusöl enthält die Glyceride zweier isomerer Säuren $C_{18}H_{34}O_3$, Ricinolsäure und Ricinisolsäure, aber kein Oleïn; Darst. der flüssigen Fettsäuren aus demselben. K. Hazura u. A. Grüssner. 475—483.

Rohglycerine: Über die Bestimmung des Glyceringehaltes in denselben (s. Glycerin). Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 521–526.

Rohrzucker: Einfluss auf die Farbenwandlung des Congoroth. Ernst Brücke. 39.

— Zus. M. Hönig u. L. Jesser. 576—577.

Rosanilin, s. Amine.

Rotation: Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen (s. Weinsäure). Richard Přibram. 485—504.

Rüböl: Bestandtheile desselben. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 525—526.

S.

Saccharose, s. Rohrzucker.

Säure aus Peroxyprotsäure: Bildg. bei gelinder Einwirkg. von Barythydrat, Beziehung zum Eiweiss, Eig. Reactionen. Richard Maly. 272.

— $C_8H_8O_8$, s. Diglycolylmaleïnsäure.

— $C_8H_{13}NO_4$, s. Cincholeuponsäure.

— $C_{10}H_8O_{12}$, s. Dimalonylmaleinsäure.

— $C_{18}H_{30}O_2$, s. *i*-Linolensäure.

Säureamide: Einwirkg. auf Hydrobenzamid und auf Piperidin. Br. Lachowicz. 696, 698—700.

Säuren: Über das Verhalten des Congorothes gegen einige Säuren und Salze (s. Congoroth). Ernst Brücke. 31—41.

— Eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung ihrer Basicität. Literatur über KHS und NaHS. Zersetzlichkeit der wässerigen Lösungen derselben im Vacuum; Beständigkeit der Lösung von NaHS in einer H_2S-Atmosphäre, Abspaltung der berechneten Menge H_2S aus solchen Lösungen durch Säuren. Darauf gegründete Methoden zur Bestimmung der Basicität 1. mit Titrirung des entwickelten H_2S, 2. mit Best. des H_2S aus dem Volum der verdrängten Luft. Beleganalysen (Benzoësäure, Papaverinsäure, Veratrumsäure). Fritz Fuchs. 1132—1141.

— **$C_{10}H_{10}O_6$:** Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_{10}H_{10}O_6$ aus Narkotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin (siehe Hemipinsäure). Guido Goldschmiedt u. O. Ostersetzer. 762—777.

— **ungesättigte:** Beiträge zur Kenntniss derselben. Einwirkg. von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäthyläther (gleiche Moleküle): Bildung von Brommaleïnsäureäther (oder Bromfumarsäureäther?), nicht von Bromäthyläpfelsäureäther, wie Mulder und Hamburger angeben. Einwirkg. von 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibrombernsteinsäureäther: Bildg. von Acetylendicarbonsäureäthyläther. Eig. Zus. des letzteren, Verseifung, Darst. aus Chlormaleinsäureäther, Überf. in Dibrommaleïnsäureäthyläther (Eig. Zus.). Darst. des Acetylendicarbonsäuremethylesters (Eig.) aus Chlormaleïnsäuremethyläther, Überf. in Dibrommaleïnsäuremethyläther (Eig.). Darst. des Hexaäthyl- und -methylesters der Dimalonylmaleïnsäure aus den entsprechenden Estern der Dibrommaleïnsäure und der Malonsäure mit Na, Eig. u. Zus. beider Ester; Darst. Eig. Zus. der freien Säure, Salze (Na, Ag, Pb, Ba, Ca, Cu); resultatlose Bromirungs- und Hydrirungsversuche mit dem Äthyläther. Überf. der Dimalonylmaleïnsäure durch CO_2-Abspaltung in Diglycolylmaleïnsäure (Eig. Zus.). Gustav Pum. 446—457.

Salicylsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 32—33.

— Bildg. aus Hydropseudoflavenol. H. Weidel u. M. Bamberger. 111—112.

— s. auch Oxysäuren.

Salpetersäure: Potentialdifferenz gegen Metalle und Graphit, sowie ihrer Dämpfe gegen Quecksilber. Franz Exner u. J. Tuma. 927, 930.

Salze: Über das Verhalten des Congorothes gegen einige Säuren und Salze (s. Congoroth). Ernst Brücke. 31—41.

— der schweren Metalle: Über die Verbindung der organischen Basen mit denselben (s. Basen, organische). Br. Lachowicz u. F. Bandrowski. 510—517.

Salzlösungen: Potentialdifferenz gegen Metalle. Franz Exner u. J. Tuma. 910—915, 930—932.

Salzsäure: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 34, 37—39, 41.

— Potentialdifferenz gegen Metalle und Graphit. Franz Exner und J. Tuma. 930.

Sativinsäure: Bildg. Eig. Schmelzp., Reduction zu Stearinsäure, Const. K. Hazura. 185—192.
— Schmelzp., Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Säuren aus Hanf-, Nuss-, Mohn- und Cottonöl. K. Hazura u. A. Grüssner. 198—204.
— Darst. K. Hazura. 473—474.
— Bildg. bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren aus Olivenöl. K. Hazura u. A. Grüssner. 945.
Sauerstoff: Anwendung des flüssigen Sauerstoffs als Kältemittel, Siedep. Sigmund v. Wroblewski. 1099—1101, 1123.
Schellack: Zur Kenntniss desselben. (I. Mittheilung.) Historisches. Befreiung des Schellacks vom Schellackwachs, Überf. in flüssigen Schellack durch Kochen mit Alkalien. Eig. der Gemische von unverändertem und flüssigem Schellack (plastischer Schellack). Eig. des flüssigen Schellacks, Zus., Const., Salze (Mg, Ba, Pb, Ag, Zn). Oxydation des Schellacks und des flüssigen Schellaks mit alkalischem $KMnO_4$ zu Azelainsäure und Fettsäuren. Bestandtheile des Schellackwachses. Rudolf Benedikt u. Edmund Ehrlich. 157—164.
— Zur Kenntniss desselben. (II. Mittheilung.) Verschiedenheit des aus Körnerlack selbst dargestellten und des fabriksmässig abfallenden Schellackwachses. Darst. u. Eig. des Wachses aus Körnerlack, Zerlegung in Cerylalkohol, Myricylalkohol (Eig. Zus. derselben und ihrer Essigsäureester) und Fettsäuren (wahrscheinlich Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure). Methode zum Nachweis freier Alkohole in Wachsarten. Nachweis freier Alkohole (circa 50%) im Schellackwachs. Zerlegung des technischen Schellackwachses in freien Ceryl- und Myricylalkohol, ein Wachs, einen in siedendem Alkohol unlöslichen Körper und Harzwachs. Darst. Eig. und Reinigung des letzteren, Zerlegung in Ceryl-, Myricylalkohol und Harzsäuren, welche mit roher Abietinsäure (Colophonium) identisch sind. Rudolf Benedikt u. Ferdinand Ulzer. 579—585.
— Brechungsexponenten seiner Emulsion in Weingeist. A. Haschek. 900—901.
— **flüssiger,** s. Schellack.
— **plastischer,** s. Schellack.
Schellackwachs: Abscheidung aus dem Schellack, Bestandtheile. Rudolf Benedikt u. Edmund Ehrlich. 158, 164.
— s. auch Schellack.
Schleimsäure: Hydroxylaminsalz. Hugo Schrötter. 445.
Schwefeldioxyd: Verhalten gegen Übermangansäure. Leop. Schneider. 245—246.
— Bildg. aus Peroxyprotsäure bei Einwirkg. von Ätzbaryt. Richard Maly. 272, 274, 283.
— Addition an ungesättigte Aldehyde. Eugen Ludwig. 659—674.
— Einwirkg. auf Tiglinaldehyd (s. diesen). Felix Hugo Hayman. 1055—1066.

Schwefelkohlenstoff: Einwirkg. auf Phenole. E. Lippmann und F. Fleissner. 296—297.

Schwefelsäure: Verhalten derselben und ihrer Salze gegen Congoroth. Ernst Brücke. 33—34, 38—40.

— Über die Einwirkg. derselben auf Bromderivate des Benzols (s. Benzol). J. Herzig. 586—588.

— Potentialdifferenz gegen Metalle und Graphit. Franz Exner und J. Tuma. 910—915, 929.

Schweflige Säure, s. Schwefeldioxyd.

Sebacinsäure: Bildg. aus Leinölsäure. K. Hazura und A. Grüssner. 205—206.

Silber: Quantitative Abscheidung desselben als Metall aus $AgNO_3$, AgCl, AgBr, AgJ, deren Lösungen in $Na_2S_2O_3$ und aus Kaliumsilbercyanid mittelst Hydroxylaminchlorhydrat. Alexander Lainer. 533—536.

— Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner u. J. Tuma. 929—930, 943.

Silbernitrat: Verhalten gegen H_2O_2. Leop. Schneider. 248.

Silbersalze: Quantitative Abscheidung des Silbers aus denselben durch Hydroxylaminchlorhydrat. Alexander Lainer. 533—536.

Skatol: Bildg. aus Strychnin. W. F. Loebisch u. H. Malfatti. 628—630.

Smee-Element, s. Elemente, galvanische.

Spaltpilze: Bakteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten. Einleitung. Eig. des *Bacillus strumitis* Tavel; Bildg. von CO_2 und Gährungsmilchsäure bei der Züchtung auf dextrosehaltiger Fleischwasserpeptongelatine, Bildung derselben Körper und von Bernsteinsäure in einer mit $CaCO_3$ versetzten Pepton-Kochsalz-Traubenzucker-Lösung; Einwirkg. des Bacillus auf Milch. Eig. des *Bacillus pyocyaneus*; Züchtung auf Nährgelatine, dabei Bildg. von Pyocyanin (Eig. Zus.), Pyoxanthose und einem dritten Farbstoff; Verhalten auf anderen Nährböden (zuckerhaltige Gelatine, Zucker-Peptonlösung, Pancreasnährlösung, Milch). Allgemeines über leuchtende Bakterien; Eig. des *Bacterium phosphorescens*. Verhalten auf Nährböden (Fleischwasserpeptongelatine, dextrosehaltige Gelatine, Auflösungen von Pepton und käuflichem Meersalz, peptonhaltige Lösungen von NaCl, $MgSO_4$ und Na_2SO_4, Harn, Quellwasser, Milch); Einfluss von Reagentien, Temp. und Belichtung auf das Leuchtvermögen, Nachweis, dass es an den Lebensprocess gebunden ist. Bildg. von Spermin (Spermatin, Const. als Äthylen- oder Äthylidenimid, Zus.) bei der Züchtung von Koch'schen Kommabacillen auf einem Eiweiss-Pancreasnährboden (Bereitung desselben); Bildg. von Bernsteinsäure bei der Züchtung auf dextrosehaltigen Nährböden. James Kunz. 361—377.

Spectralanalyse des Cadmiums. Beziehungen zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System, bezw. ihrem Atomgewicht. Nachweis, dass das primäre Element *c* eine

Condensationsform des primären Elements *a* ist; Zusammengesetztheit sämmtlicher chemischer Elemente aus Condensationsformen der primären Elemente *a* und *b*; Darstellbarkeit sämmtlicher Atomgewichte durch den Ausdruck $\alpha a+\beta b$ (worin α und β ganze Zahlen, *a* und *b* die Atomgewichte der primären Elemente). Theoretisches über den Zustand der primären Elemente in ihren Verbindungen. Reduction der Angström'schen, Rowland'schen und Müller-Kempf'schen Skala auf einander. Rechnerische Untersuchung des Cadmiumspectrums; Nachweis, dass es das Element *c* in zwei und das Element *b* in vier Modificationen enthält. Nachweis, dass die Coincidenzen zwischen berechneten und beobachteten Linien nicht zufällige sein können. Theoretisches. Berechnung neuer Linien des Wasserdampfspectrums. Tafeln. Anton Grünwald. 956—1034.

Spermatin, s. Spermin.

Spermin: Bildg. bei der Züchtung der Koch'schen Kommabacillen auf einem Eiweiss-Pancreas-Nährboden, Zus. Const. James Kunz. 372 bis 377.

Stearinsäure: Bildg. aus Sativinsäure. K. Hazura. 188—190.

— Bildg. aus Trioxystearinsäure und Isotrioxystearinsäure. K. Hazura und A. Grüssner. 478—479, 481.

— Vorkommen im Schellackwachs. Rudolf Benedikt und Ferd. Ulzer. 582.

— technische, s. Destillatstearin.

Stearolsäure: Oxydation zu Stearoxylsäure. K. Hazura. 469—470.

— Oxydation zu Stearoxylsäure und Korksäure. K. Hazura u. A. Grüssner. 952—954.

Stearoxylsäure: Bildg. aus Stearolsäure. K. Hazura. 469—470.

— Darst. Eig. Const. K. Hazura und A. Grüssner. 952—954.

Stickstoff: Siedep., kritische Temperatur. Sigmund v. Wroblewski. 1123 bis 1124.

Stickstoffverbindungen, aminartige: Über die Zersetzung derselben durch Amine (s. diese). Br. Lachowicz. 695—700.

Strontiumchlorid: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Strychnin: Zur Kenntniss desselben. Einleitung. Bildg. von Carbazol beim Erhitzen von Strychnin und Natronkalk bei verschiedenen Temperaturen; daneben entstehen Skatol, ein an die Rosindole erinnernder violettrother harziger Farbstoff (Eig. Verhalten gegen Zinkstaub), ein gelbes Öl (Eig., Ähnlichkeit oder Identität mit den aus Eiweiss neben Indol oder Skatol entstehenden Ölen), β-Methylpyridin und eine andere Base. Beziehung zwischen Carbazol und Indol. W. F. Loebisch und H. Malfatti. 626—633.

Styphninsäure: Bildg. Ferdinand Ulzer. 1129—1130.

Substanzen, inactive: Über den Einfluss der Gegenwart derselben auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers (s. diesen). Richard Přibram. 395—405.

— Über die durch dieselben bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse derselben (s. Weinsäure). Richard Přibram. 485—504.

Sulfate: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 38—40.

— Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—932.

Sulfocapronsäure, s. Capronsulfosäure.

Sulfovaleriansäure, s. Methyläthylessigsulfosäure.

System, periodisches, s. Elemente, chemische.

T.

Tartrate: Verhalten gegen Congoroth. Ernst Brücke. 34.

Temperatur, kritische, s. Kritischer Zustand.

Terephtalaldehyd: Über eine verbesserte Darstellungsweise desselben. Bisherige Darstellungsmethoden. Darst. des *p*-Xylenylbromids aus *p*-Xylol, Eig. Krystallform (Friedrich Kohn), Zus., Überf. in Terephtalsäure (neben Terephtalalkohol?) durch Wasser, in Terephtalaldehyd (Eig., Phenylhydrazinverb.) durch H_2SO_4. Max Hönig. 1150—1153.

Terephtalalkohol: Bildg.? Max Hönig. 1152—1153.

Terephtalsäure: Bildung aus *p*-Xylenylbromid. Max Hönig. 1152.

Tetraäthylphloroglucin: Vorkommen seines Äthyläthers in dem kaliunlöslichen Öl aus Phloroglucin, C_2H_5J und KHO, Darst., Eig. Zus., Krystallform (Köchlin), Basicitätsbest., Äthyläther, Acetylproduct, Verhalten gegen $KMnO_4$, Const., Theoretisches, Überf. in Bromtetraäthylphloroglucin. J. Herzig u. S. Zeisel. 882—892, 898—899.

Tetrabromstearinsäure, s. Linolsäure.

Tetrahydro-ψ-flavenol, s. Hydro-ψ-flavenol.

Tetrahydro-*o*-oxychinolincarbonsäure: Verhalten im Thierkörper. S. Królikowski u. M. Nencki. 216.

Tetrahydrooxychinolincarbonsäure: Darst. aus Oxychinolincarbonsäure (aus *o*-Oxychinolin und Kaliumxanthogenat), Eig, Zus. Chlorhydrat. E. Lippmann und F. Fleissner. 304—305.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan: Darst. M. Nencki. 1148—1149.

Tetramethylphloroglucin, bisecundäres: Darst. Eig. Zus., Verhalten gegen $KMnO_4$ und gegen Brom, Const., Methyläther. Otto Margulies. 1046—1054.

Tetranitro-*p*-azotoluol: Darst. Eig. Zus., Krystallform (V. v. Zepharovich), Sulfosäure. J. V. Janovsky. 839—841.

Tetraoxystearinsäure, s. Sativinsäure.

Tetrathionsäure: Bildg. bei der Einwirkg. von Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze. G. Vortmann. 167—168.

Thiosulfate, s. Natriumthiosulfat.

Thymooxycuminsäure, s. Oxysäuren.

Tiglinaldehyd: Einwirkg. von schwefliger Säure auf denselben. Einleitung. Überf. des Tiglinaldehyds durch SO_2 in ein Gemenge von Oxypentandisulfosäure und Valeraldehydsulfosäure, Überf. des Barytsalzes dieses Gemenges in valeraldehydsulfosauren Baryt durch Kochen mit $BaCO_3$; Eig. des letzteren, Zus. Reduction des Gemisches der Sulfosäuren mit Na-Amalgam zu dem Natronsalz einer Amylalkoholsulfosäure (Oxypentansulfosäure). Überf. des letzteren durch Destillation mit Kalk in ein Gemenge von Tiglylalkohol und Methyläthylcarbincarbinol. Const. dieser Verbindungen. Einwirkg. von Brom und Wasser auf das Gemisch der Sulfosäuren aus Tiglinaldehyd: Bildg. von Valeriansulfosäure; Eig. Zus. ihres Ag- und Ba-Salzes. Felix Hugo Hayman. 1055 bis 1066.

Tiglylalkohol: Bildg. aus Oxypentansulfosäure. Felix Hugo Hayman. 1060—1063.

Tolidin: Bildg. aus *p*-Azotoluol. J. V. Janovsky. 830.

***o*-Tolilbenzil:** Darst. aus *o*-Toluidin und Benzil, Eig. Zus. Franz Xaver Bandrowski. 688—689.

***p*-Tolilbenzil:** Darst. aus *p*-Toluidin und Benzil, Eig. Zus. Reactionen, Spaltg. in seine Componenten. Franz Xaver Bandrowski. 690.

***o*-Tolilbenzoïn:** Darst. aus *o*-Toluidin und Benzoïn, Eig. Zus. Franz Xaver Bandrowski. 693.

Toluchinon: Einwirkg. auf Piperidin; Eig. des entstehenden Farbstoffs. Br. Lachowicz. 506, 509.

***m*-Toluidin:** Verhalten eines Gemisches seines Chlorhydrats mit Chinolin gegen Sauerstoff. H. Weidel u. M. Bamberger. 113—114.

***o*-Toluidin:** Überf. in Milchsäure-*o*-Toluid. Robert Leipen. 49—51.

— Einwirkg. eines Sauerstoffstroms auf ein Gemisch seines Chlorhydrats mit Chinolin, Bildg. von Pseudoflavanilin. H. Weidel u. M. Bamberger. 99—101.

— Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 513.

— Condensation mit Benzil und mit Benzoïn. Franz Xaver Bandrowski 688—689, 693.

— Einwirkg. auf Hydrobenzamid. Br. Lachowicz. 698.

— Einwirkg. auf Oxalsäure und Oxaläther unter Bildg. von Oxal-*o*-Toluidsäure und Oxal-*o*-Toluid. J. Mauthner u. W. Suida. 737—739.

***p*-Toluidin:** Überf. in Milchsäure-*p*-Toluid. Robert Leipen. 49—50.

— Verhalten eines Gemisches seines Chlorhydrats mit Chinolin gegen Sauerstoff. H. Weidel u. M. Bamberger. 113—114.

— Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz u. Fr. Bandrowski. 513.

— Condensation mit Benzil. Franz Xaver Bandrowski. 690—691.

***p*-Toluidin-*o*-sulfosäure:** Bildg. J. V. Janovsky. 834.

p-Toluidin-m-sulfosäure: Bildg. J. V. Janovsky. 834—835.

m-Tolylessigsäure, s. *m*-Methylphenylessigsäure.

Traubenzucker: Über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung desselben. Bekannte Fälle von Beeinflussung des Drehungsvermögens durch inactive Substanzen. Apparate und Methode. Einfluss des Acetons auf das Drehungsvermögen des Traubenzuckers in wässriger Lösung; Erklärung dafür. Änderung des Drehungsvermögens einer Dextroselösung in wässrigem Aceton mit der Zeit, Zähigkeit solcher Lösungen. Einfluss des Acetons auf das Drehungsvermögen von Weinsäurelösungen. Einfluss von Harnstoff, Ammoniumcarbonat und Phosphaten auf das Drehungsvermögen der Glycose. Einfluss dieser Verhältnisse auf die optische Zuckerbestimmung im Harn. Richard Přibram. 395—405.

Triacetin: Eig. Rudolf Benedikt u. Mathias Cantor. 523.

Triäthylphloroglucin: Siedep. Äthoxylbest. J. Herzig u. S. Zeisel. 218 (Anm.).

Triamidotoluol: Bildg. J. V. Janovsky. 838.

Tribrombenzol, symmetrisches: Verhalten zu conc. H_2SO_4. J. Herzig. 587—588.

Tricalciumphosphat: Trennung von Calciumoxalat. Ernst Brücke. 35.

Trichloressigsäure: Einfluss derselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 502—503.

Trimethylcarbinol: Einfluss desselben auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Richard Přibram. 496—497.

Trimethylcolchicinsäure: Darst. aus dem Chlorhydrat durch Kalilauge. Eig. Zus. S. Zeisel. 16—17.

— Überf. in Colchicëin durch Essigsäureanhydrid, Methylalkoholverbindung, Überf. in Trimethylcolchidimethinsäure und das Jodmethylat des Methylesters der letzteren durch CH_3J und Na. Const. G. Johanny u. S. Zeisel. 867, 873—880.

— **salzsaure:** Bildung bei der Einwirkg. von Salzsäure auf Colchicein in der Wärme (neben anderen Säuren), Trennung, Reindarstellung, Eig. Zus. Methoxylbestimmung. Verhalten gegen Alkaloïdreagentien, Platindoppelsalz. S. Zeisel. 10—16.

Trimethylcolchidimethinsäure: Darst. Eig. Zus.; Jodmethylat ihres Methylesters; Abspaltung von Trimethylamin aus letzterem. Const. G. Johanny u. S. Zeisel. 875—881.

Trimethylphenylmethan, s. Butylbenzol, tertiäres.

Trimethylphloroglucin, bisecundäres: Darst., Eig. Zus. Bromderivat, Verhalten gegen $KMnO_4$, Const., Methyläther. Otto Margulies. 1046 bis 1054.

α-Trinitro-p-azotoluol: Bildg. aus *p*-Azotoluol und aus Dinitro-*p*-azotoluol, Eig., Krystallform (V. v. Zepharovich), Zus., Überf. in Nitrolsäuren und in Amidokörper, sowie in Tetranitro-*p*-azotoluol. J. V. Janovsky. 835—841.

β-Trinitro-*p*-azotoluol: Darst. Eig. Zus., Verhalten gegen Reagentien, Überf. in Tetranitro-*p*-azotoluol. J. V. Janovsky. 835—838, 841.

Trinitroazoxytoluol von Petriew: Mögliche Identität mit Tetranitro-*p*-azotoluol. J. V. Janovsky. 839.

Trinitroresorcin, s. Styphninsäure.

Trioxystearinsäure: Darst. Eig. Zus. Säurezahl, Säure- und Verseifungszahl der acetylirten Säure, Reduction zur Stearinsäure, K- und Na-Salz, Metallsalze (siehe auch Isotrioxystearinsäure). K. Hazura und A. Grüssner. 476—480.

***i*-Trioxystearinsäure,** s. Isotrioxystearinsäure.

Tropfelektroden: Anwendung zur Messung von Potentialen. Franz Exner und J. Tuma. 903—943.

U.

Übermangansäure: Bildg. durch Oxydation von Manganoxydulsalzen mit Wismuttetraoxyd. Kritik der Methoden zu ihrer Titrirung. Titrirung mit H_2O_2. Leop. Schneider. 242—251.

Umlagerungen: Über molekulare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids (s. Kohlenwasserstoffe, aromatische). Julian Schramm. 613—625.

Undecylensäure: Oxydation zu Dioxyundecylsäure. K. Hazura. 469.

— Reinigung, Eig. Oxydation zu Dioxyundecylensäure. K. Hazura und A. Grüssner. 950—951.

Unterschwefligsäure: Salze derselben, s. Natriumthiosulfat.

Urobilin: Bildg. bei der Einwirkg. von mit JH gesättigtem Eisessig auf Hämin. Entstehung wahrscheinlich nicht identischer Urobiline bei der Reduction von Bilirubin und Hämatoporphyrin; Eig. derselben. M. Nencki und N. Sieber. 126, 128—129.

V.

Valeraldehydsulfosäure (Sulfosäure des Aldehyds der Methyläthylessigsäure): Bildg. aus Tiglinaldehyd und aus Oxypentandisulfosäure, Eig. Zus. des Ba-Salzes, Reduction zu Oxypentansulfosäure, Oxydation zu sulfonirter Methyläthylessigsäure. Const. Felix Hugo Hayman. 1056—1066.

Valeramid, s. Säureamide.

***n*-Valeriansäure:** Über die Darstellung derselben aus Malonsäureäther und die Löslichkeit einiger Salze derselben. Darst. aus *n*-Propylmalonsäureäther, Eig. Zus. und Wasserlöslichkeit des Ag-, Ca- und Ba-Salzes (s. auch Löslichkeit). Ernst Fürth. 308—317.

Valeriansulfosäure, s. Methyläthylessigsulfosäure.

Veratrumsäure: Bildg. bei der Oxydation von Papaverinbenzylchlorid und Papaverinäthylbromid. Guido Goldschmiedt. 330—331, 339.

Voltameter: Messung des Potentialgefälls in denselben. Franz Exner und J. Tuma. 940—942.

W.

Wachs: Methode zum Nachweis freier Alkohole in Wachsarten (s. auch Schellack). Rudolf Benedikt und Ferdinand Ulzer. 582.

Wasser: Potentialdifferenz gegen Metalle und Kohle. Franz Exner und J. Tuma. 910—915, 929, 943.

— Berechnung neuer Linien des Wasserdampfspectrums. Anton Grünwald. 992—1034.

Wasserstoff: Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz. C. Puschl. 93—98.

— Potentialdifferenz gegen Hg. Franz Exner und J. Tuma. 927.

— Die Zusammendrückbarkeit desselben. Zusammenstellung der vorhandenen Angaben. Methoden der Darst., Comprimirung und Untersuchung der Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes. Siedep. des Äthylens. Ergebnisse der Versuche über die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffes bei der Temp. des schmelzenden Eises, des siedenden Wassers, Äthylens und Sauerstoffes. Änderung der Methoden zur Anwendung des flüssigen Sauerstoffes als Kältemittel und zum Giessen des Äthylens. Verhalten des Productes *pv* beim Wasserstoff, Gleichung der Isotherme, Berechnung der kritischen Constanten (Druck, Temp., Vol., Dichte); Besprechung älterer Berechnungen kritischer Constanten. Allgemeines über die Theorie der übereinstimmenden Zustände; Spannkraftscurve der gesättigten Dämpfe und der Minima von *pv*; Erklärung des Verhaltens des Wasserstoffes. Angaben über die unvollendeten Theile der Abhandlung (J. v. Zakrzewski). Siedep. des Sauerstoffes und Stickstoffes, kritische Temp. des letzteren. Versuche zur Herstellung von Wasserstoff im statisch flüssigen Zustande. Sigm. und v. Wroblewski. 1067—1125.

Wasserstoffhyperoxyd: Anwendung zur Titrirung der Übermangansäure, Verhalten gegen $AgNO_3$, Best. in Haarfärbemitteln nach Priwoznik. Leop. Schneider. 246—251.

Weinsäure: Verhalten derselben und ihrer Salze gegen Congoroth. Ernst Brücke. 33—34, 39.

— Einfluss des Acetons auf das Drehungsvermögen ihrer Lösungen. Richard Přibram. 402.

— Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation derselben und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen. Einleitung. Apparate und Ausführung der Versuche. Genauigkeit der Ablesungen. Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Aceton und Wasser; Einfluss der Concentration, Möglichkeit der Bestimmung des Acetongehaltes in wässerigen Lösungen. Drehungsvermögen von 10% Weinsäure enthaltenden Gemischen von Wasser mit Methyl-, Athyl- und *n*-Propylalkohol, Möglichkeit einer quantitativen Best. der Alkohole in

wässerigen Lösungen. Einfluss des Allyl-, *i*-Propyl-, *i*-Butyl-, Oktylalkohols und des Trimethylcarbinols auf das Drehungsvermögen der Weinsäure; Abhängigkeit des Einflusses von dem Molekulargewicht und der Constitution der Alkohole. Einfluss des Äthyl- und des Butylacetats auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Wasser mit Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure; Möglichkeit einer quantitativen Best. dieser Säuren in wässeriger Lösung. Einfluss der *n*-Buttersäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Abhängigkeit des Einflusses der Fettsäuren vom Molekulargewicht. Einfluss der Mono-, Di- und Trichloressigsäure, des Glycocolls und Alanins auf das Drehungsvermögen der Weinsäure; Beziehungen zwischen der Constitution organischer Verbindungen und der durch sie bewirkten Änderung des Drehungsvermögens. Richard Přibram. 485—504.

Wellenlängen, s. Spectralanalyse.

Widerstand von Quecksilbertropfelektroden. Franz Exner und J. Tuma. 917—918.

Wismutoxyd: Überführung in Wismuttetraoxyd. Leop. Schneider. 252—253.

Wismuttetraoxyd: Anwendung zur Überführung von Manganoxydul in Übermangansäure und zur Best. des Mangans, Darst. Eig. Zus., Verhalten gegen HNO_3. Leop. Schneider. 242—254.

X.

Xanthogensäure, s. Kaliumxanthogenat.

***p*-Xylenylbromid:** Darst. Eig., Krystallform (Friedrich Kohn). Überf. in Terephtalsäure und in Terephtalaldehyd. Max Hönig. 1150—1153.

Xylidin, s. α-Amido-*m*-Xylol.

***m*-Xylidin,** unsymmetrisches: Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 513—514.

***p*-Xylol:** Überf. in *p*-Xylenylbromid. Max Hönig. 1150—1152.

***m*-Xylylcyanid:** Darst. Michael Seńkowski. 854.

α-Xylylsäure, s. *m*-Methylphenylessigsäure.

Z.

Zähigkeit von Lösungen der Dextrose in wässerigem Aceton. Richard Přibram. 402.

***o*-Zimmtcarbonsäure:** Über die Oxydation des β-Naphtols zu derselben. Darst. Eig. Schmelzp. Zus., Umlagerung in das innere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Basicitätsbestimmung. Const. Identität mit der Säure von Gabriel und Michael. Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt. 528—531.

Zink: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—931, 943.

Zinkchlorid: Verhalten gegen organische Stickstoffverbindungen. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 510—517.

Zinkoxyd: Verbindungen desselben mit $ZnCl_2$ und organischen Basen. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 511, 516.

Zinksalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Zinn: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—930, 943.

Zinnchlorid: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Zuckersäure: Über die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf dieselbe. Darst. Überf. in Dehydroschleimsäure; Eig. der letzteren, Ba-Salz, Verhalten gegen Na-Amalgam (es wurde nur die „weiche" Säure Seeligs erhalten), gegen Essigsäureanhydrid und gegen Hydroxylamin (Bildung eines Hydroxylaminsalzes). Hydroxylaminsalz der Schleimsäure. Hugo Schrötter. 442—445.

Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs (s. diesen). S. v. Wroblewski. 1067—1125.

Zustände, übereinstimmende: Theorie derselben. Anwendung auf die Minima von *pv*. Sigmund v. Wroblewski. 1112—1123.

Zustand, kritischer, s. Kritischer Zustand.

wässerigen Lösungen. Einfluss des Allyl-, *i*-Propyl-, *i*-Butyl-, Oktylalkohols und des Trimethylcarbinols auf das Drehungsvermögen der Weinsäure; Abhängigkeit des Einflusses von dem Molekulargewicht und der Constitution der Alkohole. Einfluss des Äthyl- und des Butylacetats auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Gemischen von Wasser mit Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure; Möglichkeit einer quantitativen Best. dieser Säuren in wässeriger Lösung. Einfluss der *n*-Buttersäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure. Abhängigkeit des Einflusses der Fettsäuren vom Molekulargewicht. Einfluss der Mono-, Di- und Trichloressigsäure, des Glycocolls und Alanins auf das Drehungsvermögen der Weinsäure; Beziehungen zwischen der Constitution organischer Verbindungen und der durch sie bewirkten Änderung des Drehungsvermögens. Richard Přibram. 485—504.

Wellenlängen, s. Spectralanalyse.

Widerstand von Quecksilbertropfelektroden. Franz Exner und J. Tuma. 917—918.

Wismutoxyd: Überführung in Wismuttetraoxyd. Leop. Schneider. 252—253.

Wismuttetraoxyd: Anwendung zur Überführung von Manganoxydul in Übermangansäure und zur Best. des Mangans, Darst. Eig. Zus., Verhalten gegen HNO_3. Leop. Schneider. 242—254.

X.

Xanthogensäure, s. Kaliumxanthogenat.

***p*-Xylenylbromid:** Darst. Eig., Krystallform (Friedrich Kohn). Überf. in Terephtalsäure und in Terephtalaldehyd. Max Hönig. 1150—1153.

Xylidin, s. α-Amido-*m*-Xylol.

***m*-Xylidin,** unsymmetrisches: Darst. Eig. Zus. seiner Verbindung mit $ZnCl_2$. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 513—514.

***p*-Xylol:** Überf. in *p*-Xylenylbromid. Max Hönig. 1150—1152.

***m*-Xylylcyanid:** Darst. Michael Seńkowski. 854.

α-Xylylsäure, s. *m*-Methylphenylessigsäure.

Z.

Zähigkeit von Lösungen der Dextrose in wässerigem Aceton. Richard Přibram. 402.

***o*-Zimmtcarbonsäure:** Über die Oxydation des β-Naphtols zu derselben. Darst. Eig. Schmelzp. Zus., Umlagerung in das innere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Basicitätsbestimmung. Const. Identität mit der Säure von Gabriel und Michael. Edmund Ehrlich und Rudolf Benedikt. 528—531.

Zink: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—931, 943.

Zinkchlorid: Verhalten gegen organische Stickstoffverbindungen. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 510—517.

Zinkoxyd: Verbindungen desselben mit $ZnCl_2$ und organischen Basen. Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski. 511, 516.

Zinksalze: Potentialdifferenz ihrer Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 930—931.

Zinn: Potentialdifferenz gegen Flüssigkeiten. Franz Exner und J. Tuma. 929—930, 943.

Zinnchlorid: Potentialdifferenz seiner Lösungen gegen Metalle. Franz Exner und J. Tuma. 931.

Zuckersäure: Über die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf dieselbe. Darst. Überf. in Dehydroschleimsäure; Eig. der letzteren, Ba-Salz, Verhalten gegen Na-Amalgam (es wurde nur die „weiche" Säure Seeligs erhalten), gegen Essigsäureanhydrid und gegen Hydroxylamin (Bildung eines Hydroxylaminsalzes). Hydroxylaminsalz der Schleimsäure. Hugo Schrötter. 442—445.

Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs (s. diesen). S. v. Wroblewski. 1067—1125.

Zustände, übereinstimmende: Theorie derselben. Anwendung auf die Minima von *pv*. Sigmund v. Wroblewski. 1112—1123.

Zustand, kritischer, s. Kritischer Zustand.